

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**E.A.P. DE QUÍMICA**

**Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “citrus  
cinensis” pretratada**

**TESIS**

**para optar el Título Profesional de Químico**

**AUTOR**

**Juan Carlos Muñoz Carpio**

**ASESOR**

**Nelson Juvenal Tapia Huanambal**

**Lima – Perú**

**2007**

## RECONOCIMIENTOS

Mi especial reconocimiento y gratitud a los Señores miembros del jurado por los aportes y sugerencias realizados a la presente Tesis.

PRESIDENTE: Dr. JUAN LADISLAO ARROYO CUYUBAMBA  
MIEMBRO: M. Sc. SCILA REÁTEGUÍ SÁNCHEZ

ASESOR: Ph D. NELSON JUVENAL TAPIA HUANAMBAL

FECHA DE SUSTENTACION: 22 de Enero de 2007  
LUGAR: AUDITORIO DE LA FACULTAD QIQ - CIUDAD UNIVERSITARIA

A mi asesor Ph D NELSON TAPIA HUANAMBAL, por la formación académica impartida, por su amistad, apoyo y guía sin el cual la presente investigación no se hubiese llevado a cabo.

Al Ing. Alejandro Yarango y a todos los profesores del Departamento Académico de Fisicoquímica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo brindado.

A mis Padres Juan y Agripina por brindarme su ayuda y apoyo incondicional en mi desarrollo personal y profesional.

A mis hermanos por regalarme un poco de cada uno; Pepe por su constancia y ánimos, Kelly por su apoyo, Guisell por su disciplina y Marcos por su Fortaleza. Gracias a cada uno de ellos.

A Jorge y mis sobrinitos Leandro, Marcos y Milagros.

A mi amigo Carlos Domínguez y su Familia por su hospitalidad, apoyo y amistad,  
a ellos un agradecimiento especial.

A mi amigo Enrique Nuñez por sus consejos y apoyo.

A Claudia Villanueva por su amistad, apoyo y colaboración.

Gracias

A mis entrañables amigos: Vanessa, Livia, Geslaine, Marta, Roberto, Miguel y Leo por sus ánimos, compañerismo y amistad, que Dios siga bendiciendo sus vidas.

A Dios porque siempre estuvo presente en cada etapa de mi vida para darme fortaleza y sustento, llegar a este importante escalón y seguir avanzando.

*No temas porque yo estoy contigo; no desmayes, porque yo soy tu Dios que te esfuerzo: siempre te sustentare con la diestra de mi justicia.*

Isaías 41:10



# ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN.....	1
I.- INTRODUCCIÓN.....	3
II.- OBJETIVOS.....	6
III.- FUNDAMENTO TEÓRICO.....	7
1  ADSORCIÓN.....	7
1.1 Adsorción Física.....	7
1.2 Quimisorción.....	8
2  BIOSORCIÓN.....	8
2.1 Biosorbentes.....	9
2.2 Proceso de Biosorción.....	10
3  FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN.....	14
3.1 Cinética de Biosorción.....	14
4  POSIBILIDADES DE APLICACIÓN.....	16
4.1 Industrial.....	16
4.2 Medio Ambiente .....	17
5  BIOSORCIÓN POR PECTINA.....	18
5.1 Pectina como biosorbente.....	18
5.2 Remoción de Plomo (II) por la pectina de la cáscara de naranja reticulada con $\text{Ca}^{2+}$ .....	21
6  OTROS BIOPOLÍMEROS USADOS EN LA BIOSORCIÓN.....	23
6.1 Algas Marinas.....	23
6.2 Quitosano.....	24
7  ADSORBENTES Y FLOCULANTES POLIMÉRICOS.....	25
7.1 Clasificación de los Polielectrolitos.....	26

a.-	Polímeros Naturales.....	27
b.-	Polímeros Sintéticos.....	28
8	MODELOS TEÓRICOS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN.....	29
8.1	Isotermas de Quimisorción.....	29
	Modelo de Adsorción de Langmuir.....	29
	Modelo de Adsorción de Freundlich.....	31
IV	MATERIALES Y MÉTODOS.....	33
1	MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS.....	33
1.1	Material de origen biológico.....	33
1.2	Materiales de Laboratorio.....	33
1.3	Reactivos.....	33
1.4	Equipos.....	34
2	MÉTODOS.....	36
2.1	Técnica de Absorción Atómica.....	36
	Análisis de Plomo (II) en las muestras.....	37
	Curva de calibración del equipo de Absorción Atómica.....	37
2.2	Tratamiento de la cáscara de naranja.....	38
	a.- Tratamiento y desmetoxilación de la cáscara de naranja.....	38
	b.- Reticulación de la cáscara de naranja.....	39

V	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	42
	A.-Efecto del pH en la biosorción de Plomo (II) por cáscara de naranja reticulada.....	42
	B.-Estudio de la cinética en el proceso de biosorción.....	43
	C.-Proceso de biosorción de Plomo(II) en cáscara de naranja en función de pesos de biosorbente y diferentes concentraciones iniciales de Plomo(II).....	43
	D.-Biosorción de Plomo (II) en función de la concentración en equilibrio a un peso fijo de biosorbente.....	45
	E.-Estudio de la biosorción de acuerdo a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich.....	45
VI	GRAFICOS Y RESULTADOS.....	46
	A.-Efecto del pH en la biosorción de Plomo(II) por cascara de naranja.....	46
	B.-Estudio de la cinética en el proceso de biosorción.....	48
	C.-Proceso de biosorción de Plomo(II) en cáscara de naranja en función de pesos de biosorbentes y diferentes concentra- ciones iniciales de Plomo(II).....	49
	D.- Biosorción de Plomo (II) en función de la concentración en equilibrio a un peso fijo de biosorbente.....	51
	E.-Estudio de la biosorción de acuerdo a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich.....	51
VII	CONCLUSIONES.....	54
VIII	RECOMENDACIONES.....	55
IX	LITERATURA CITADA .....	56
X	APÉNDICE.....	64

## RESUMEN

En el presente trabajo se ha investigado la biosorción de Pb(II) usando como material biosorbente la cáscara de naranja "*Citrus cinensis*", pretratada. El pretratamiento del material biosorbente se llevó a cabo mediante la reticulación con una solución 0.2M de  $\text{CaCl}_2$ , el pH de esta solución se ajustó a 5 usando una solución 0.05 M de HCl. La reticulación se efectuó manteniendo todo el sistema en agitación constante durante 24h. El material tratado fue secado en una estufa a la temperatura de 40 °C por 24 h. El tamaño de partícula es de 180 – 250  $\mu\text{m}$ .

Los experimentos sobre el efecto del pH en el proceso de biosorción de Pb(II) por cáscara de naranja pretratada, mostraron que el rango óptimo de pH se encontraba entre 4.5 - 5.

Del estudio de la cinética del proceso de biosorción, se determinó que el equilibrio se alcanzó a las 4 horas del inicio del proceso de biosorción logrando un porcentaje de remoción de Pb(II) del 40%.

Los resultados de los experimentos en batch se procesaron con la ayuda de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. La máxima capacidad de biosorción de Pb(II) por la cáscara de naranja pretratada ( $q$  máximo) fue de 141.05 mg/g.

## ABSTRACT

Lead (II) Adsorption properties of pre-treated material of orange pell *Citrus cinensis* were investigated. The raw material was treated with 0.2 M  $\text{CaCl}_2$  solution for 24h under slow stirring. The solution was kept constant at pH = 5 using 0.05 M HCl. The treated material was dried in an oven at 40 °C for 24h. The particle size is between 180 -250  $\mu\text{m}$ . The adsorption capacity of the biomass strongly depends on equilibrium solution pH, it was found at solution pH between 4.5 and 5.

The kinetics of Lead sorption was taking place withing 4h with 40% of adsorption. The equilibrium data could be fitted by Freundlich and Langmuir isotherm equations. Under these optimal conditions the maximum Pb (II) uptakes values were attained at about 141.05 mg Pb/g biosorbent.

Key Words: Pb (II), *Citrus cinensis*, pre-treatment, biosorption.

# I INTRODUCCIÓN

Hoy en día la búsqueda de nuevos materiales para ser utilizados como una alternativa para el tratamiento del agua potable o las aguas provenientes de los residuos industriales y mineros son un desafío de estos últimos tiempos para minimizar el impacto de la contaminación ambiental.

Entre muchas técnicas tales como la floculación, la precipitación filtración, la flotación y la extracción con solventes disponibles hoy en día, la biosorción es una tecnología que puede ser usada en los procesos “limpios” de remediación ambiental, para recuperación de metales y descontaminación de aguas residuales contaminadas con iones de metales pesados, el uso de biomاسas no vivas evita problemas de contaminación porque se pueden regenerar y el uso de estos materiales biosorbentes no son costosos.

El plomo es un metal altamente tóxico ya que causa daño neurológico en los seres humanos; el principal vehículo de transporte del plomo desde los intestinos a varios tejidos celulares son los glóbulos rojos, siguiendo la absorción en sangre hígado, riñones<sup>1</sup>, por su toxicidad, el plomo inhibe la acción enzimática, es decir se puede fijar en la sangre, en los huesos, etc, esto se debe a que el plomo desplaza al calcio por tener radios atómicos parecidos y porque el plomo tiene mayor afinidad por estos grupos funcionales, también produce alteración de la membrana celular<sup>2</sup>.

La biosorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones por diferentes materiales de origen natural (algas, hongos, frutas, etc), estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso<sup>3</sup>.

El Perú es un país que se dedica a la minería y por ello también son la fuente principal de contaminación con residuos tóxicos producto de sus procesos hacia el medio ambiente.

Actualmente los métodos de recuperación o tratamientos convencionales de efluentes, se suman los procesos biotecnológicos. Diversos autores rescatan la importancia de la biosorción y la utilización de los materiales biológicos como una alternativa viable contra la contaminación ambiental.

En la actualidad se viene usando el Quitosano para procesos de extracción de metales preciosos de procesos mineros, otros materiales son los microorganismos fungales y las algas marinas para la biorremediación de aguas contaminadas por metales pesados pero ninguno de estos materiales usados hasta el momento han tenido una aplicación exitosa en la remoción de Plomo pero si en la remoción de otros tipos de metales con el Oro, Plata y Platino.

Nuestro país es un gran productor de cítricos y derivados, sin embargo sus residuos no se utilizan en toda la potencialidad que deberían ya que se utilizan como aditivos alimenticios pero la gran mayoría se desperdicia.

Una alternativa es ver la posibilidad de utilizar este producto natural como biosorbente por esta razón en la presente Tesis se presenta este material en la remoción de contaminantes metálicos como el Pb (II) es por ello que el objetivo de esta Tesis está encaminado en realizar pruebas de biosorción de iones Pb (II) a partir de soluciones diluidas usando como material biosorbente la cáscara de naranja *Citrus cinensis*, reticulada para demostrar que la pectina procedente de cáscara de naranja posee propiedades biosorbentes de los iones Plomo, Pb(II).

Otros estudios nos muestran resultados interesantes de biosorción de iones Pb (II) por ejemplo: biosorción de plomo con biomasa de alfalfa *Medicago Sativa*<sup>4</sup>, biosorción de plomo con biomasa de hongos *Rhizopus nigricans*<sup>5</sup>, biosorción de plomo con biomasa *Pseudonoma aeuginosa*<sup>6</sup>, también se han realizado investigaciones sobre biosorción de Plomo con algas<sup>7,8,9</sup> y biopolímeros nativos y modificados como el quitosano<sup>10</sup> y los alginatos<sup>11</sup>.

También se han hecho estudios sobre biosorción con Cobre (II) con quitosano<sup>12</sup>, alginatos<sup>13</sup> y biomasa de *vitis vinifera*<sup>14</sup>.

La técnica utilizada para la determinación de la cantidad de iones biosorbidos fue la de Absorción Atómica<sup>15</sup>.

La elección del Plomo en esta investigación ha sido considerando su uso industrial y el impacto potencial de contaminación que representa no solo al medio ambiente sino a los seres humanos.



## II OBJETIVOS

- Estudio de la biosorción de Pb(II) a partir de soluciones acuosas diluidas por cáscara de naranja reticulada con la evaluación de la máxima capacidad de biosorción de Pb(II) por este material con ayuda de la ecuación de Langmuir.
- Investigación de la influencia de diferentes factores en la biosorción de Pb (II) por las partículas de cáscara de naranja reticulada, tales como: El pH, tamaño de partícula del biosorbente, peso de biosorbente, agitación.

### III FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 1 ADSORCIÓN:

Es un fenómeno de atracción de partículas (átomos, iones, moléculas), que se encuentran en una determinada fase, por la superficie de un sólido o líquidos. La adsorción es un fenómeno espontáneo debido a la existencia de fuerzas no compensadas en la superficie de división de fases.

Para un determinado adsorbente podemos diferenciar la interacción con adsorbatos según:

Especies con distintos grados de polaridad se explican mediante las reglas de Rebinder y Traube que se resume en “lo polar adsorbe lo polar y lo apolar adsorbe lo apolar”.

En el caso de iones la interacción dependerá del tipo de ion (anión o catión), la carga y tamaño del mismo<sup>12</sup>.

La adsorción implica un fenómeno de superficie<sup>16</sup>, en la actual secuestación del metal puede tener lugar fenómenos físicos (Adsorción física) o por enlaces químicos (quimisorción).

##### 1.1 Adsorción Física:

Esta adsorción es no específica debido a que las fuerzas de atracción de las moléculas a las superficies sólidas son relativamente débiles. La energía de activación por adsorción física no es más de 1Kcal/gmol. Estas fuerzas decrecen rápidamente.

## 1.2 Quimisorción:

Esta adsorción es específica y las fuerzas de atracción son mucho más fuertes que la adsorción física, las moléculas adsorbidas son atraídas por fuerzas de valencia del mismo tipo como los que ocurren entre átomos en moléculas, estas son estudiadas utilizando el modelo de Langmuir.

## 2 BIOSORCION

**La biosorción** es un proceso espontáneo que consiste en el aumento de la concentración de las moléculas e iones en la superficie de sólidos o líquidos debido a la existencia de fuerzas no compensadas en la superficie de éstos.

La biosorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones. La tecnología de biosorción es muy similar a la del carbón activado<sup>17</sup> e intercambio iónico<sup>18</sup>. Esta tecnología principalmente dirigida a la remoción de metales pesados o especies metaloides de soluciones diluidas por diferentes materiales de origen biológico (algas, hongos, bacterias, frutos, productos agrícolas y algunos tipos de polímeros)<sup>18,19,20</sup>, estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso.

La biosorción ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos<sup>21</sup> que se encuentran en la pared celular de los citados materiales biosorbentes. Estos sitios que sirven como centros activos para la biosorción se encuentran ubicados en los grupos carboxilo<sup>22</sup>,

hidróxilo, amino, imino, sulfónico, que forman parte de la estructura molecular de la mayoría de los polímeros de origen biológico<sup>23</sup>.

El descubrimiento y desarrollo del fenómeno de biosorción proporciona una base para una nueva tecnología integral apuntando a la remoción de especies de metales pesados de soluciones diluidas en el rango de 1 a 1000 mg/L. La recuperación de algunos de esos metales es una posibilidad.

La biosorción utiliza la habilidad de materiales biológicos (biosorbentes) para acumular metales de residuos acuosos por intervención metabólica o caminos fisicoquímicos. La secuestación del metal puede ocurrir vía complejación<sup>24</sup>, coordinación<sup>25</sup>, intercambio iónico<sup>26</sup>, adsorción y/o precipitación inorgánica<sup>23</sup>.

## **2.1 Biosorbentes**

Los biosorbentes son materiales derivados de microorganismos, bacterias, hongos, algas marinas, plantas o algunos polímeros naturales. Estos biosorbentes para ser aplicados necesitan ser pretratados químicamente para tener una mejor capacidad de adsorción en los procesos de aplicación como remoción de metales pesados o recuperación de especies metálicas en solución<sup>26</sup>.

Los biosorbentes son capaces de adsorber especies iónicas de metales en soluciones acuosas, esta propiedad es bien utilizada en la biorremediación y recuperación de efluentes industriales contaminados con metales pesados.

## **2.2 Proceso de Biosorción**

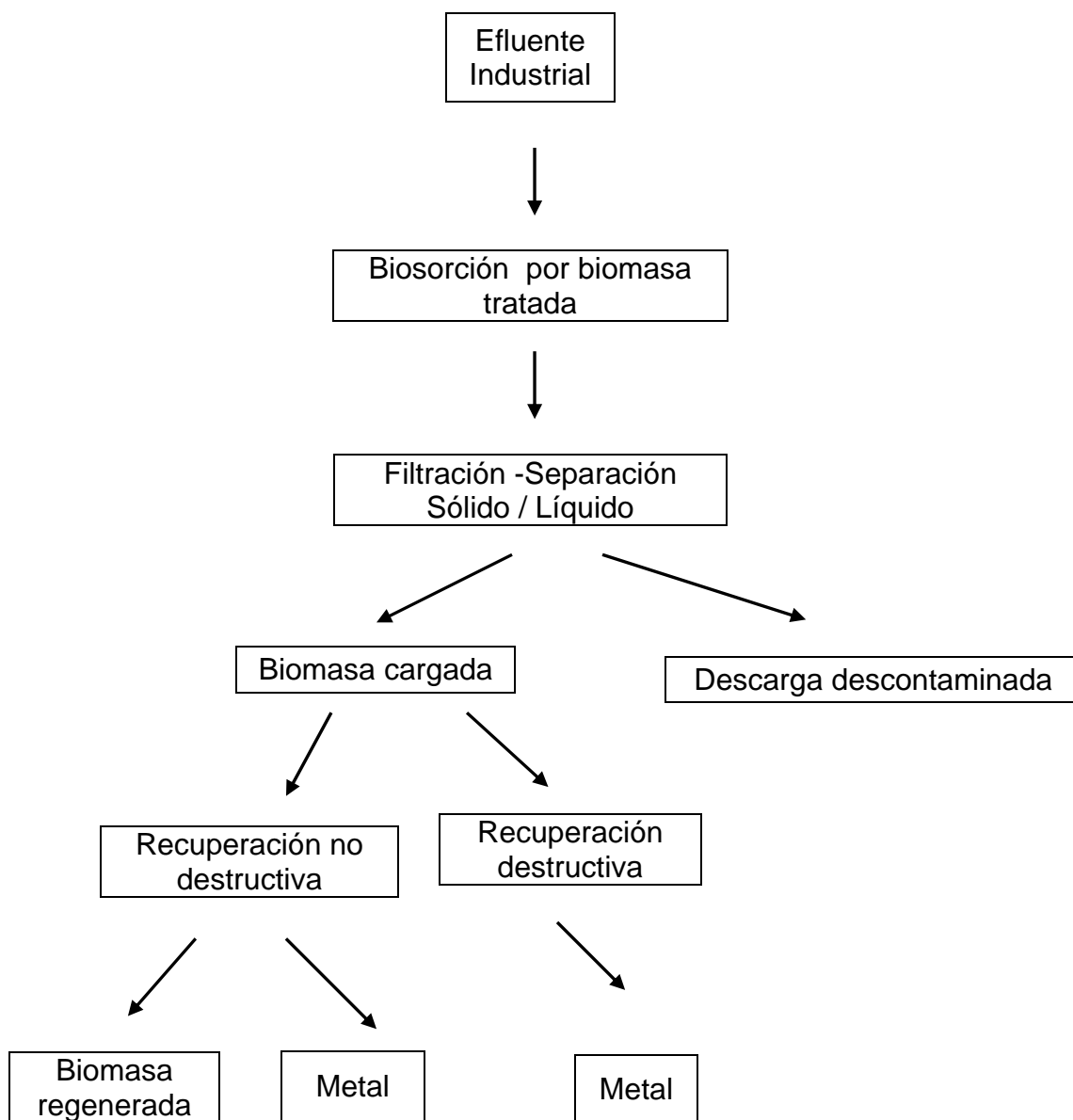
Esta tecnología se basa en la recuperación de metales usando biomasa de organismos vivos y no vivos como bacterias, microalgas, hongos, etc.

El esquema 1 nos muestra el interés para la aplicación de esta técnica de biosorción usando materiales adsorbentes para la extracción de iones de metales pesados de efluentes industriales todo esto debido a la abundancia y bajo costo de la materia prima al encontrarse en grandes cantidades.

La fuente para estos materiales puede encontrarse en desechos de agricultura, procesos de fermentación o uso de algas marinas. Los costos de estos productos pueden aumentar principalmente debido al procedimiento de preparación pero aún así es relativamente bajo.

En esta técnica la biomasa extrae metales del efluente industrial contaminado; luego por filtración sólido/líquido se separan la descarga descontaminada y la biomasa cargada con el contaminante, de esta manera podremos recuperar el metal aplicando una técnica destructiva o no destructiva de recuperación, en el caso de esta última la biomasa puede ser regenerada para ser usada nuevamente en el proceso de biosorción.

## ESQUEMA 1. BIOSORCIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS POR BIOMASAS<sup>27</sup>



En el siguiente cuadro podemos apreciar el grado de remoción de metales pesados de soluciones acuosas por diferentes materiales biosorbentes<sup>18,19,26</sup>. Este proceso depende de las

interacciones de los iones de metales pesados con el material biosorbente. Sin embargo, casi todos los estudios de biosorción reportados han estado basados en solución. ver cuadro 1(apéndice).

El estudio de la biosorción de los iones metálicos, es afectado considerablemente por la naturaleza del biosorbente<sup>28</sup>. Los iones capaces de ser polarizados son biosorbidos en la superficie de moléculas polares o iones es por ello que frecuentemente la adsorción iónica es llamada adsorción polar.

Para iones de la misma valencia el ión de mayor radio muestra máxima adsorción porque este ión es muy bien polarizable y consecuentemente capaz de ser atraído por la superficie de iones o moléculas polares<sup>21</sup>, además estos iones de mayor radio tienen menor capa de solvatación lo cual les permite interactuar más fácilmente con los centros activos del biosorbente<sup>29</sup>.

La búsqueda de mejores biosorbentes, selectividad del metal y capacidad de biosorción ha sido un esfuerzo continuo en los últimos 22 años.

El cuadro 2 (apéndice) resume la capacidad de biosorción de algunos biosorbentes y éstos pueden ser vistos en recientes trabajos que han sido llevado acabo usando organismos macroscópicos.

La aplicación industrial de la biosorción ha estado dirigida principalmente hacia los sistemas microbianos. Los microorganismos tales como bacterias<sup>25</sup>, levaduras<sup>30</sup> y hongos<sup>31</sup> pueden incorporar y acumular metales pesados y compuestos organometálicos de su medio externo con alta eficiencia.

Existen una gran variedad de mecanismos tanto fisiológicos como fisicoquímicos que, en la práctica, son difíciles de distinguir. Por eso todos estos procesos se denominan biosorción, aunque es mucho más apropiado usar este término en relación con aquellos procesos que son independientes del metabolismo<sup>32</sup>. En este caso hay ligandos en la superficie celular (paredes celulares, polisacáridos extracelulares, pigmentos y otros materiales como grupos sulfidrilo, carboxilo e hidróxilo) que forman complejos con los metales<sup>22</sup>, de naturaleza iónica o covalente. Este tipo de proceso puede tener lugar tanto en células vivas como muertas y puede ser un proceso rápido.

Para llevar a cabo el proceso de biosorción, el biosorbente es expuesto a la concentración inicial del metal por un período de tiempo, el estado de equilibrio es el estado predominante para la biosorción del sistema examinado, la concentración final tiene que ser determinada cuando se comparan las concentraciones en el equilibrio.

Se ha demostrado que existe una única selectividad y capacidad de incorporación del metal entre biosorbentes además las concentraciones del metal por gramo de material biosorbente pueden ser adsorbidos en un período de tiempo corto<sup>29</sup> sobre la exposición de la biomasa o material adsorbente a soluciones diluidas del metal.

Todo ello puede ser útil en el desarrollo de procesos industriales para la disminución de la concentración de metales en aguas residuales.



### 3 FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN

Los siguientes factores afectan el proceso de biosorción:

1. Peso de biosorbente.
2. El pH de la solución.
3. Concentración de metales en solución.
4. Aniones o cationes presentes en la solución.
5. Velocidad de agitación.
6. Temperatura de la solución.

#### 3.1 Cinética de Biosorción:

Los modelos cinéticos describen el proceso desde el inicio del contacto soluto adsorbente hasta el tiempo en que se alcanza el equilibrio<sup>29,33</sup>. Al igual que en el estudio del equilibrio se determina la influencia de las características fisicoquímicas del adsorbente, soluto y medio. Una vez identificado el biopolímero respecto a su peso molecular promedio, número de sitios activos, pKa y solubilidad, las características para el estudio cinético son seguidamente el tamaño de partícula, la porosidad, la concentración del medio pH y la temperatura; y para el proceso la velocidad de agitación.

Se han postulado las siguientes etapas en el mecanismo de la cinética de biosorción<sup>34</sup>: ver figura 1

- a) Desplazamiento de los iones metálicos desde la solución hasta la capa exterior alrededor de la partícula.
- b) Difusión externa: Desplazamiento desde la capa exterior hasta la superficie del adsorbente.

- c) Difusión intraparticular: Cuando el soluto se desplaza desde la superficie externa hasta el sitio de adsorción al interior de la partícula. Puede ser difusión Intraparticular de poro o difusión homogénea de superficie.
- d) Adsorción sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.

El paso a) solamente requiere la homogeneidad del medio mediante agitación suficiente y d) se considera instantáneo, así, la biosorción es controlada por mecanismos de difusión a partir de una velocidad mínima de agitación.

El análisis demuestra que los sitios activos son provistos por macromoléculas llamadas biopolímeros; las cuales ordenadas en capas confieren la adecuada condición a la membrana celular.

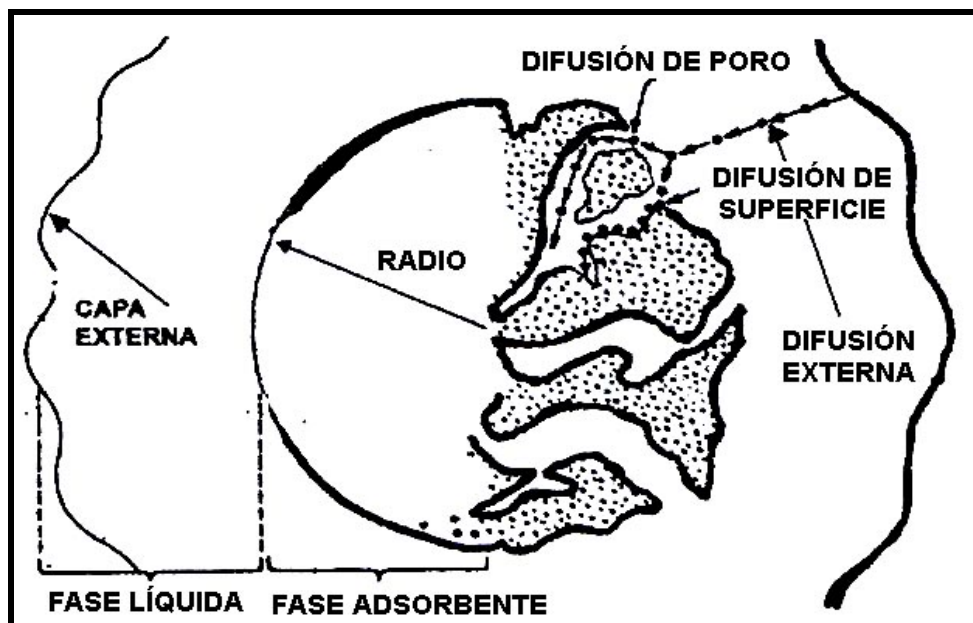


Fig.1 Mecanismo de Difusión

## 4 POSIBILIDADES DE APLICACIÓN

### 4.1 Industrial

La biosorción tiene interés industrial porque elimina potencialmente a los metales pesados tóxicos procedentes de soluciones de residuos industriales de procesos metálicos y mineros<sup>35,36</sup>, puede conducir a una detoxicación y cura de la descarga ambiental. Actualmente se vienen desarrollando nuevas técnicas para el tratamiento de este tipo de efluentes las cuales son viables y permiten la eliminación de estos contaminantes de manera efectiva.

La capacidad de biosorción industrial depende de las capacidades de carga, selectividad del metal y eficiencias de adsorción, estas variables son importantes ya que de esa forma la recuperación del metal se hace más factible usando materiales biosorbentes; todo esto comparado con otras técnicas convencionales como la flotación y precipitación<sup>3</sup>.

El mecanismo de biosorción también varía entre los elementos. Otro ejemplo interesante es la recuperación del oro procedente de sus menas usando un nuevo proceso combinado que incluye la disolución del oro elemental (AuO) y la oxidación a un complejo iónico: Au-ión cianuro, con la subsiguiente y simultánea biosorción de estos complejos disueltos de oro usando ciertos microorganismos. La liberación de cianuro por parte de ciertos microorganismos es utilizada para oxidar, disolver y biosorber oro. Los tratamientos de estas biomasas pueden llevar a recuperar elementos valiosos<sup>37</sup> como Au, Ag, Pt.

Al igual que la biosorción también es interesante la desorción, así por ejemplo se han hecho estudios de sorción y desorción de cobalto por medio de la biomasa no viva de algas. La desorción

se llevó a cabo utilizando diversas soluciones, llegando a la conclusión de que la solución de  $\text{CaCl}_2$  0.05M en HCl era la mejor para desorber mas del 98% del metal secuestrado aun pH óptimo de 2-3<sup>38</sup>.

## **4.2 Medio Ambiente**

El interés en procesos de descontaminación se debe a que los metales pesados son considerados perjudiciales para el medio ambiente. Los valores límite para las emisiones de metales se van reduciendo de forma constante según la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Actualmente en lo que respecta a biorremediación existen parámetros que indican cuales son los valores de límite máximo permisibles de estos contaminantes en el agua potable, según la OMS los valores límite para los metales pesados de las aguas residuales puede variar de acuerdo a los sectores industriales y a las regulaciones nacionales.

El cuadro 3 (apéndice) muestra los valores límite para algunos metales pesados de las aguas residuales y del agua potable, estos valores han sido tomados de los valores guía recomendados por la Organización Mundial de la Salud, el mercurio y el cadmio se consideran de la clase I de materiales perjudiciales según la normativa 76/464 de la comunidad europea.

Es decir, estos materiales perjudiciales no tendrían que llegar a ser posible, al medio ambiente de manera que aquí también se tiene que tener en cuenta una nueva reducción del valor límite de las aguas residuales.

## **5 BIOSORCIÓN POR PECTINA**

### **5.1 Pectina como biosorbente**

#### Fuente:

En procesos donde se extraen Jugo de naranjas y otros cítricos se dejan las cáscaras como productos de desecho, estos residuos son serios contaminantes del medio ambiente sin embargo se ha encontrado aplicación para el tratamiento de estos desechos.

La cáscara de naranja es una muy buena fuente de pectina la cual también se encuentra en frutas y vegetales estas fuentes provienen principalmente de la industria de extracción de jugos y zumos.

Las pectinas nativas son moléculas complejas que se encuentran en las paredes celulares y en las láminas intercelulares de las plantas superiores. Algunas pectinas son solubles en agua y otras como las protopectinas no lo son. Aunque todas las plantas contienen pectina, su composición y calidad de la misma varía según la fuente, el método de obtención y los factores del medio.

#### Estructura de la Pectina:

La estructura de la pectina es importante para determinar la fuerza y flexibilidad en las paredes celulares de las plantas. En cuanto a su composición, podemos definir las pectinas como polímeros que constan fundamentalmente por cadenas de unidades de ácido poli- $\alpha$ -D-galacturónico unidas por enlaces glicosídicos<sup>39</sup>, interrumpidas por la presencia de residuos de rammosa mediante enlaces 1,2; esto corresponde a una masa promedio de 50,000 a 150,000.

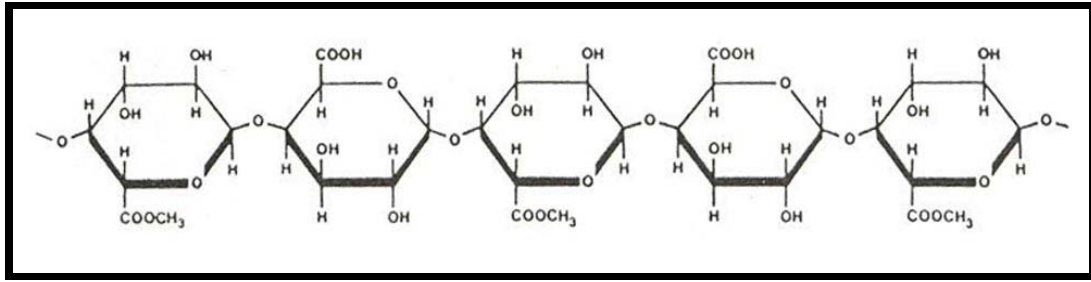


Fig.2 Estructura de la Pectina

Debido a las diferentes propiedades que presentan, las pectinas, se dividen en dos grupos básicos: Las pectinas de alto metoxilo (HM), con más de un 50% de grupos carboxilo esterificados con un radical metil; y los de bajo metoxilo, (LM) con menos de un 50 % de grupos esterificados<sup>40</sup>.

**Las pectinas de alto metoxilo**, son mayoritariamente utilizadas para la producción de geles azucarados, como las mermeladas y jaleas.

**Las pectinas de bajo metoxilo**, son utilizadas como agentes gelificantes en productos de bajo contenido de azúcar, ya que en

su gelificación es menos sensible a la concentración de azúcar, si bien, por otra parte, requieren de la presencia de iones calcio para su reticulación<sup>41</sup>.

La gelificación de las pectinas de bajo metoxilo es debida a la formación de una red tridimensional, por interacción de las cadenas de pectinas en disolución acuosa con los iones calcio y el azúcar, que retiene a la fase sólida en el interior de su

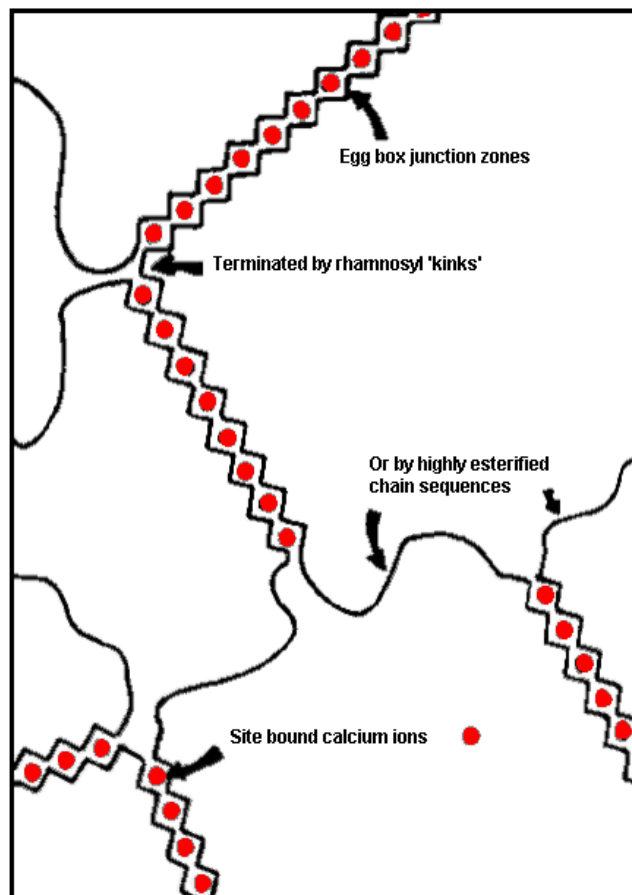
estructura. Esta red se forma en condiciones óptimas de pH ácido, contenido de azúcar y a determinadas concentración de calcio.

El mecanismo de gelificación que tiene lugar se conoce como “egg box”, o “caja de huevos”, denominado así porque la adsorción se realiza sobre los centros activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación muy similar al que tiene lugar en los alginatos<sup>28</sup>.

Las pectinas son utilizadas ampliamente en la industria de alimentos como gelificantes; dependiendo del origen botánico y el proceso de extracción los grupos carboxílicos están parcialmente esterificados con metanol, mientras que en ciertas pectinas los grupos hidroxilo están parcialmente acetilados<sup>42</sup>.

Azúcares neutros también están presentes, a saber, ramnosa, arabinosa, galactosa, xilosa y glucosa. De acuerdo al grado de esterificación (GE), las pectinas forman geles en un medio ácido y alta concentración de azúcar (pectinas de alto GE mayor a 50%) o por interacción con cationes divalentes, particularmente  $\text{Ca}^{+2}$  (pectina de bajo GE- menor a 50%).

Se propone la formación de dos redes gelificadas que coexisten en una fase homogénea: una gobernada por asociaciones diméricas tipo “caja de huevos”, mediada por R, y la otra por medio de hélices que se agregan al formarse<sup>43</sup>.



ESQUEMA 2. Representación esquemática del modelo “caja de huevos” para la gelificación de pectina de bajo grado de esterificación.

## 5.2 Remoción de Plomo (II) por la pectina de la cáscara de naranja reticulada con $\text{Ca}^{2+}$

La remoción de metales por pectina reticulada con  $\text{Ca}^{2+}$  se da básicamente por un fenómeno de intercambio iónico entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y los iones metálicos en solución hasta lograr un equilibrio. De esta forma el  $\text{Ca}^{2+}$  unido a las cadenas poligalacturónicas<sup>50</sup> es desplazado por el  $\text{Pb}^{2+}$  hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio en ambas fases. Los grupos intercambiadores iónicos



son los grupos carboxilo la ecuación (I) describe este proceso de Intercambio Iónico Metal/Calcio<sup>44</sup>.



Para poder comprender este proceso se ha propuesto el siguiente modelo:

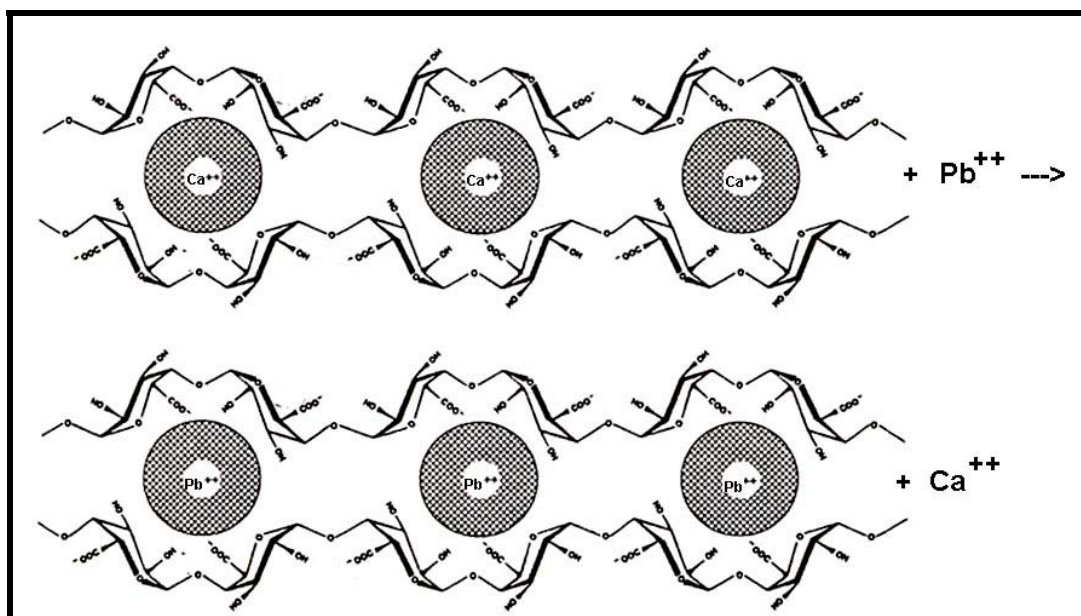
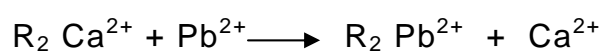


Fig.3 Modelo de intercambio iónico entre el  $Ca(II)$  ligado a las cadenas polilacturónicas y el  $Pb(II)$  en solución.

## 6 OTROS BIOPOLÍMEROS USADOS EN LA BIOSORCIÓN

### 6.1 Algas Marinas

La biomasa de algas marinas es un recurso biológico que esta disponible en grandes cantidades y puede formar una buena base para el desarrollo de materiales biosorbentes<sup>45,46</sup>. Sin embargo las aplicaciones de biomasa nativas es limitada debido a la lixiviación (separación) del alginato dentro de la solución y subsecuente bloqueo de los sitios de adsorción<sup>22,32</sup>, para superar esta deficiencia es necesaria la modificación química de la biomasa algal<sup>47</sup> esto se logra con una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.2M por 24 horas bajo agitación lenta, manteniendo un pH de 5 con NaOH 0.1 M, el cual es un pH óptimo para la activación del calcio de la biomasa, como también para impedir al alginato lixiviarse fuera de la biomasa, estas modificaciones pueden incrementar la estabilidad además de ayudar a utilizar la alta capacidad de adsorción que tienen las algas.

La adsorción de iones fueron realizados por biomasa pretratadas del alga *Durvillaea potatorum*, como una función de pH de la solución. Hay un aumento en la curva de adsorción con el incremento de pH de 1 a 4.5. Dentro del rango de pH de 2 a 4 la capacidad de adsorción se incrementa rápidamente, a un pH de 4.5 la capacidad de adsorción llega a su máximo nivel. Esto implica que el tipo y estados iónicos de los grupos funcionales de las paredes celulares determinen la magnitud de adsorción<sup>48</sup>.

Se tiene conocimiento que los elementos del grupo funcional carboxilo de las paredes celulares del alga<sup>11</sup> son los responsables de la adsorción.

La capacidad de biosorción depende de la protonación o desprotonación de estos grupos carboxilo, relativo para su valor de pKa alrededor de 2.6.

A menores valores de pH, los ligandos de las paredes celulares podrían estar cercanamente asociados con los iones hidronio<sup>8</sup>, que restringen el acceso hacia los ligandos por los iones metálicos, como resultados de las fuerzas repulsivas, esta repulsión es fuerte a bajos valores de pH y cuando el pH se incrementa mas ligandos<sup>32</sup> (llevando cargas negativas) podrían ser expuestos con la subsecuente atracción de las cargas positivas de los iones metálicos. Los iones metálicos que podrían asociarse con los ligandos de las paredes celulares compiten con los iones hidronio ( $H_3O^+$ ) por los centros activos.

## 6.2 Quitano

El Quitano es un polímero obtenido por deacetilación de la Quitina segundo en abundancia en la naturaleza después de la celulosa, componente del caparazón de crustáceos y constituyente principal de las paredes celulares de microorganismos fungales<sup>36</sup>.

En efecto la biosorción está localizada en las paredes celulares de los microorganismos mediante fenómenos pasivos que incluyen la adsorción, complejación o procesos de precipitación.

En el caso de biomasa de hongos las paredes celulares consisten en una asociación de glycoproteínas, glucanos o quitano. Estos polímeros contienen largas porciones de funciones amino útil en la remoción de iones metálicos, como consecuencia de varios estudios que fueron hechos en biosorción de metales por quitano<sup>49</sup>, si el mayor sitio de sorción es en la función amino, la

inserción de grupos funcionales permite que la realización de la biosorción se incremente, los grupos funcionales carboxílicos sustituidos en la matriz del quitosano incrementa el número y cambia la naturaleza de sitios capaces de biosorber iones metálicos en solución<sup>33</sup>.

Su amplia aplicación incluye la floculación de contaminante en tratamiento de aguas y como matriz para dosificar fármacos. Posee centros activos  $\text{-NH}_2$  en la posición 2 del monómero 2-amino-2-deoxi-D-glucósido (o 2-glucosamina).

## **7 ADSORBENTES Y FLOCULANTES POLIMÉRICOS (POLIELECTROLITOS)**

Un polímero puede definirse como una sustancia formada por una cantidad de unidades básicas llamadas *monómeras*, unidas por enlaces covalentes que se repiten sucesivamente. Su grado de polimerización está dado por el número de monómeros que conforman su cadena polimérica.

El tipo de polímeros que se forme depende de la naturaleza de los grupos funcionales que lo integran. Todos los monómeros capaces de formar polímeros deben tener por lo menos dos núcleos activos para que la macromolécula formada pueda conservar su configuración inicial<sup>50</sup>. Cuando las cadenas poliméricas tienen múltiples grupos funcionales activos se denominan polielectrolitos. Los que se usan en plantas de tratamiento son compuestos de alto peso molecular ( $10^4$  a  $10^7$ ) que se aplican en muy pequeñas concentraciones (0.01 a 1.0mg/L) lo que compensa su alto precio<sup>51</sup>.

La razón para usar bajas dosis está en la cantidad tan enorme de segmentos que ellos poseen. La poliacrilamida, con un peso molecular de  $5.5 \times 10^6$ , produce  $10^3$  segmentos por litro de agua con una dosis de 0.1 mg/L.

De la investigación realizada sobre este tipo de sustancias en se desprenden las siguientes conclusiones:

1. Los polielectrolitos usados en unión de coagulantes producen un floc que sedimenta rápidamente.
2. Con ciertas aguas, la dosificación de polielectrolitos en pequeñas cantidades reduce el gasto de coagulante.
3. Las algas son rápidamente coaguladas con polielectrolitos catiónicos.
4. Todos los polielectrolitos no son igualmente efectivos con todas las aguas.
5. Dosis excesivas de polielectrolitos producen dispersión en lugar de ayudar a la coagulación.

#### 7.1 Clasificación de los polielectrólitos:

Los electrólitos de importancia en el tratamiento de agua pueden clasificarse así:

Según su origen	Según su carga	
Polímeros Naturales	Iónicos	Cationicos
		Aniónicos
Polímeros Sintéticos	No Iónicos	

### a.- Polímeros Naturales:

Son los que se producen en las reacciones bioquímicas naturales de animales y plantas, tales como proteínas, carbohidratos y polisacáridos (almidón, glucósidos).

Muchos de estos componentes tienen propiedades adsorbentes, coagulantes o floculantes y son usados por los nativos en forma empírica para clarificar el agua como pasa con la penca de la tuna o nopal (que se emplea en las sierras del Perú y México) o con las semillas del nirmalí (utilizado en la India). Cuadro 4 da los nombres de algunos de estos adsorbentes.

Los que han dado mejor rendimiento y vale la pena considerarlos para uso en las plantas de tratamiento son: los compuestos algínicos, la pectina, los derivados de la tuna o nopal y los almidones<sup>20</sup>.

CUADRO 4. Polímeros naturales que tienen propiedades biosorbentes

Nombre común	Se extrae de	Parte de donde se obtiene
Alginato	Algas pardas marinas	Toda la planta
Pectina	Cáscara de naranja	Toda la cáscara
Almidones	Maíz Papa Yuca Trigo	El grano o el tubérculo
Pectina de Nopal	<i>Opuntia ficus indica</i>	Las hojas
Semillas de nirmali	<i>Strychnos potatorum</i>	Las semillas

Algarrobo	Quebracho, acacia o algarrobo <i>Schinopsis Lorentzi</i>	Corteza del árbol
Carboximetil celulosa	Árboles	Corteza del árbol
Goma de guar	<i>Cyanopsis psoralioides</i>	Semillas

Una de las ventajas de los polímeros naturales es su baja toxicidad en muchos casos son empleados como alimentos o aditivos alimenticios.

#### **b.- Polímeros Sintéticos:**

Son compuestos orgánicos producidos por medio de la transformación química de los derivados del carbón y del petróleo. Incluye la mayoría de los polímeros manufacturados por la industria y mayor venta comercialmente.

En la actualidad existen más de de 100 marcas comerciales de polímeros sintéticos aprobados para uso en agua potable. Pero hay muchos mas cuya toxicidad es alta, debido a que se producen con monómeros que pueden causar serios daños a la salud y no deben usarse nunca en plantas de tratamiento de agua<sup>51</sup>. Antes de usarlo debe, por eso, consultarse si existe aprobación oficial del producto de las autoridades sanitarias del país y en su defecto con la información pertinente de la EPA de los Estados Unidos<sup>52</sup>.

En conclusión el estudio de la sorción de los iones metálicos, es afectado considerablemente por la naturaleza del adsorbente. Los iones capaces de ser polarizados son adsorbidos en la superficie de moléculas polares o iones es por ello que frecuentemente la adsorción iónica es llamada adsorción polar.

Para iones de la misma valencia el ión de mayor radio exhibe máxima adsorción porque este ión es muy bien polarizable y consecuentemente capaz de ser atraído por la superficie de iones o moléculas polares, además estos iones de mayor radio tienen menor capa de solvatación lo cual les permite actuar más fácilmente en la superficie del adsorbente.

Para cationes divalentes la adsorción aumenta a medida que el radio de estos es mayor.

## **8 MODELOS TEÓRICOS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN**

### **8.1 Isotermas de Quimisorción:**

Las isotermas deben ser capaces de tomar en cuenta adecuadamente las dos características principales de la quimisorción: La formación de una monocapa y la heterogeneidad de la superficie. Ningún modelo es enteramente satisfactorio, aunque existen algunos que, en determinados casos, resultan aceptables. Aquí estudiaremos únicamente los modelos de Langmuir y Freundlich, que son los de mayor aplicación.

#### **Modelo de Adsorción de Langmuir:**

Es el modelo más simple y el más antiguo formulado por Langmuir en 1918. Supone que las moléculas se adsorben sobre la superficie hasta formar una monocapa completa (saturación) en cuyo momento cesa la adsorción, y que la superficie es homogénea.

La adsorción es frecuentemente descrita en términos de isoterma el cual muestra una relación entre la actividad de la fase acuosa



(concentración) de adsorbato y cantidad adsorbida a temperatura constante, asumimos que los sitios de adsorción S, en la superficie de un sólido (adsorbente) son ocupados por el adsorbato A de la solución. Podemos derivar la ecuación de Langmuir de la aplicación de la ley de masa<sup>44</sup>



Esto implica que las actividades de las especies superficiales son proporcionales para sus concentraciones<sup>26</sup>. La ecuación del modelo de Langmuir es como sigue:

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_{eq}}{(1 + b C_{eq})} \quad (1)$$

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para sistemas en que la adsorción de plomo es realizada sobre una capa simple de soluto en la superficie de un adsorbente<sup>53</sup>. A bajas superficies cubiertas, la isoterma de Langmuir se reduce a una relación lineal de calibración del modelo de una serie de datos experimentales que pueden ser realizados por una simple regresión de la forma linealizada del modelo<sup>54</sup>.

o en su forma lineal:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} b} \times \frac{1}{C_{eq}} \quad (2)$$

Nomenclatura:

$q$  = Cantidad de adsorbato retenida en dependencia de la concentración inicial.

$q_{\max}$  = Máxima cantidad de adsorbato retenida por 1g de bioadsorbente.

$C_{eq}$  = Concentración de adsorbato cuando el sistema de adsorción alcanza el estado de equilibrio termodinámico.

$b$  = Constante de equilibrio correspondiente al proceso de adsorción.

#### Modelo de Adsorción de Freundlich:

La Isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución<sup>55</sup>.

Este modelo muestra una relación empírica que no permite determinar con exactitud la capacidad de adsorción, solo es aplicado a rangos de concentración bajos e intermedios<sup>26</sup>.

La ecuación de Freundlich se expresa a través de la ecuación:

$$q = KC_{eq}^{1/n}$$

o en su forma lineal:

$$\ln q = \ln K + n \ln C$$

Nomenclatura:

$q$  = representa los gramos adsorbidos por gramo de adsorbente.

$C_{eq}$  = en g/L.

$K$  y  $n$  = son constantes que dependen de la temperatura, naturaleza del adsorbente y adsorbato.

## IV MATERIALES Y METODOS

### 1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

#### 1.1 Material de origen biológico

- Biomasa Cáscara de Naranja *Citrus cinencis* reticulada.

#### 1.2 Materiales de Laboratorio

- Fiolas de 100 ml, Clase A
- Vasos de precipitado de 100,400,1000 mL
- Matraces erlenmeyer de 100,250 mL
- Pipetas volumétricas (5mL,10mL, 15mL y 25 mL) Clase A
- Baguetas de vidrio
- Embudos de vidrio de vástago largo
- Espatula de acero inoxidable
- Piscetas
- Buretas
- Papel filtro Whatman N 40
- Cinta de pH.
- Soporte de madera para embudos.

#### 1.3 Reactivos:

- Solución de NaOH 0.1 M
- Solución de HCl 0.05 M
- Solución de HCl 0.1 M
- Solución de  $\text{CaCl}_2$  0.2M
- Solución de  $\text{PbNO}_3$  0.02N
- Solución Estándar de Plomo, Pb (II), 1,2,5 ppm
- Solución de Plomo, Pb(II), 100,200,300,400,500 ppm

- Agua desionizada
- Agua ultrapura.

#### 1.4 Equipos:

##### 1.4.1 Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu 8800.

Equipo que se basa en la Ley de Beer para cuantificar la concentración de la muestra, la cual nos dice que la concentración es proporcional a la absorbancia ( $C=kA$ ). En Absorción Atómica la función de la llama es atomizar la muestra que luego es absorbida por una lámpara de cátodo hueco, específico para cada elemento.

Uso: Determinación de metales pesados a nivel de pequeñas concentraciones (ppm, ppb) en fluidos, aire, y alimentos.

Aplicación: Determinación de metales pesados en residuos y/o relaves mineros, alimentos, aguas contaminadas, aire contaminado, etc.

##### 1.4.2 pH metro Hanna modelo HI 8424.

Equipo cuyo principio es la medición de milivoltajes, el cual mediante una conversión se determina la diferencia de potencial Ion hidronio.

Uso: Determinación de pH de una muestra para análisis utilizando un electrodo adecuado.

Aplicación: Determinación de PH en soluciones acuosas, alimentos, relaves mineros, bebidas, etc.

##### 1.4.3 Agitador magnético CAT Type MG.1 540W.

Equipo cuyo principio es una bobina que crea un campo magnético giratorio que en contacto con un magneto de polaridad opuesta genera el movimiento de rotación.

Uso: Mezcla, Homogenización de Soluciones con temperatura y tiempo de contacto.

Aplicación: Disoluciones de azúcar, sales, preparación de soluciones y estándares.

#### 1.4.4 Agitador mecánico Orbit Shaker modelo 3521.

Equipo cuyo principio es un engranaje con poleas rotatorias que generan un movimiento circular en una base portamuestras.

Uso: Mezcla, Homogenización de Soluciones a determinadas revoluciones y tiempo de contacto.

Aplicación: Disoluciones de azúcar, sales, mezcla de productos, etc.

#### 1.4.5 Equipo de filtración.

Consta de un embudo cerámico con un soporte para filtro, trampa de succión y bomba de vacío.

Uso: Acelerar la separación de un sólido (solute) y un solvente de una solución.

Aplicación: Separación de solutos que no reaccionan con el solvente, separación de carbón activado, tierra de diatomeas y otros tipos de adsorbentes.

#### 1.4.6 Balanza analítica.

Equipo cuyo principio es una bobina centrada en el que su movimiento genera una carga eléctrica que es procesada, derivada y transformada a una unidad de peso.

Uso: Medir el peso de materiales.

Aplicación: Medir pesos, pesar solutos, calibrar materiales de vidrio volumétrico.

## 2 MÉTODOS

### 2.1 Técnica de Absorción Atómica:

La Espectroscopía de Absorción Atómica (AA) es una técnica de análisis instrumental, capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos comprendidos en el sistema periódico

Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, es una técnica muy versátil, ya que es capaz de analizar cualquier muestra que se encuentre en disolución o que mediante un método u otro sea factible de disolverse.

Los elementos que más comúnmente son dosificados por AA con llama son Pb, Cu, Zn, Ca, Mg, Fe, etc que requieren sensibilidades del método en el orden de las décimas de ppm.

Como fuente de radiación se emplea una lámpara de cátodo hueco que se emite en la misma longitud de onda que la usada para el análisis de absorción, lo que produce una gran sensibilidad y un buen comportamiento de la Ley de Beer.

La espectroscopía de Absorción Atómica se basa en la absorción de luz por los átomos de un elemento a cuantificar en una muestra cuando se hace incidir en ella un haz de luz emitido por una lámpara con una rigurosa longitud de onda definida, la cual corresponde a la longitud de onda de emisión, característica del elemento particular escogido para el análisis. La extensión a la cual la luz es absorbida provee una estimación de la concentración del elemento en la muestra, la cual debe estar en solución. Por lo cual requiere un tratamiento previo, para que sea atomizada en una flama, la intensidad del rayo de luz emergente, después de la absorción por la muestra, esta es medida para determinar su absorción. Una lámpara diferente se requiere para cada longitud de onda característica de tal forma que el análisis de cada elemento necesita una medición por separado.

### Análisis de Plomo, Pb (II) en las muestras

La concentración de Pb (II) en las muestras se determinó por la técnica de Absorción Atómica.

### Curva de calibración del equipo de Absorción Atómica

Condiciones instrumentales para el análisis de Pb(II) por Absorción Atómica:

- Se usa corrección de fondo (background)
- Lámpara de cátodo hueco de Plomo
- Longitud de onda = 283.3 nm
- Combustible = Acetileno
- Oxidante = Aire
- Slit = 0.7
- Medida de señal = Absorbancia
- Sensibilidad = 0.5 mg/L
- Limite de detección = 0.1 mg/L

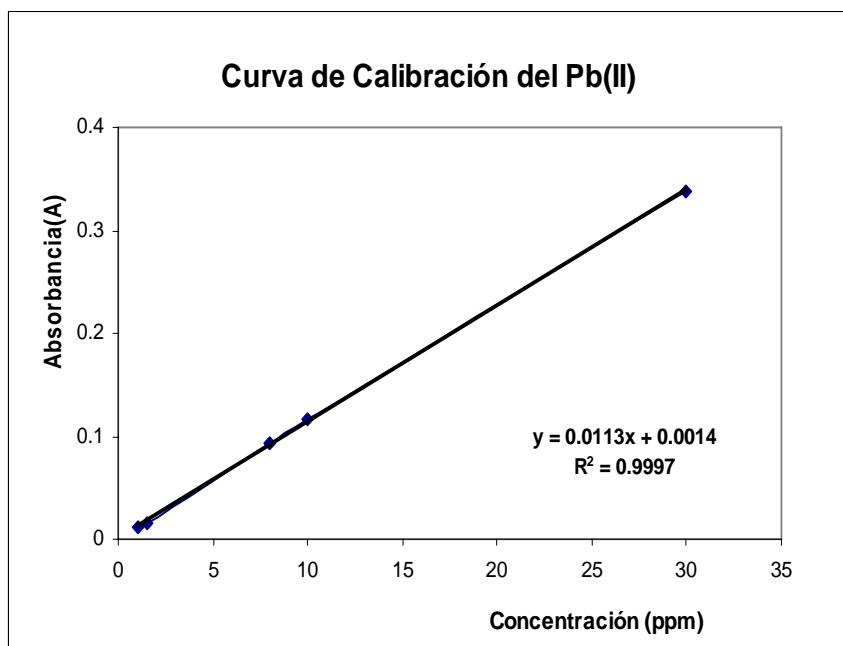


Fig.5 Curva de calibración del Pb (II)



## 2.2 Tratamiento de la cáscara de naranja

### a.- Tratamiento y desmetoxilación de la cáscara de naranja

El material en estudio se obtiene básicamente de desechos de fruta, particularmente de desechos o subproductos de la manufactura de jugos (cáscara de naranja). La cáscara debe estar libre del aceite esencial, esto se realizó cortando la cáscara en piezas pequeñas y lavadas cuidadosamente, la cáscara de naranja se lavó varias veces en agitación en agua tibia 60 °C (aprox.), esto para eliminar compuestos indeseables como azúcares, ácido cítrico, glucósidos y polímeros de cadena corta que están presentes en la cáscara. Las enzimas pectolíticas son inactivadas con un tratamiento térmico de corta duración, este se refiere a un baño con agua tibia si la cáscara no ha sido tratada inmediatamente; lo que se realiza básicamente para eliminar diferentes impurezas, luego se lavó varias veces con agua desionizada y se secó a una temperatura de 40 °C para luego ser triturada; Se tomó 30g de cáscara de naranja triturada, se lavó con agua fría varias veces, se decantó y luego se lavó con 1.5 volúmenes de etanol de 70° a 50 °C por 30 min todo bajo agitación lenta, luego con alcohol de 96°; esto se realizó con el fin de extraer partículas y polímeros de desecho, luego secó a 40 °C, el siguiente paso fue desmetoxilar la cáscara con NaOH 0.2M ( pH 10 -11 ) esto bajo agitación lenta por dos horas, se filtró y se secó en una estufa a 50 °C.

b.- Reticulación de la cáscara de naranja:

Se tomó 20 g de cáscara desmetoxilada previamente y se le agregó 500 mL de una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.2 M, esto se llevó a un pH 5 (HCl 0.1 M); esta mezcla se mantuvo bajo agitación constante a 200 rpm por 24 horas usando para ello un agitador magnético.

Este proceso permite entrecruzar el polímero, producir la formación de mallas tridimensionales en la parte interna para así aumentar la estabilidad mecánica del material como se muestra en la Figura 4

Luego de este tratamiento se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar el exceso de calcio. También se lavó con agua a baja temperatura ( $4^\circ\text{C}$ ) esto se realiza para eliminar diferentes impurezas de polímeros de cadena corta aún existentes. El biopolímero tratado se filtró y se secó en una estufa a  $40^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

Luego de esto se llevó a tamaños de partícula 180 a  $250\text{ }\mu\text{m}$  (malla 80-60) quedando listo para ser utilizado.

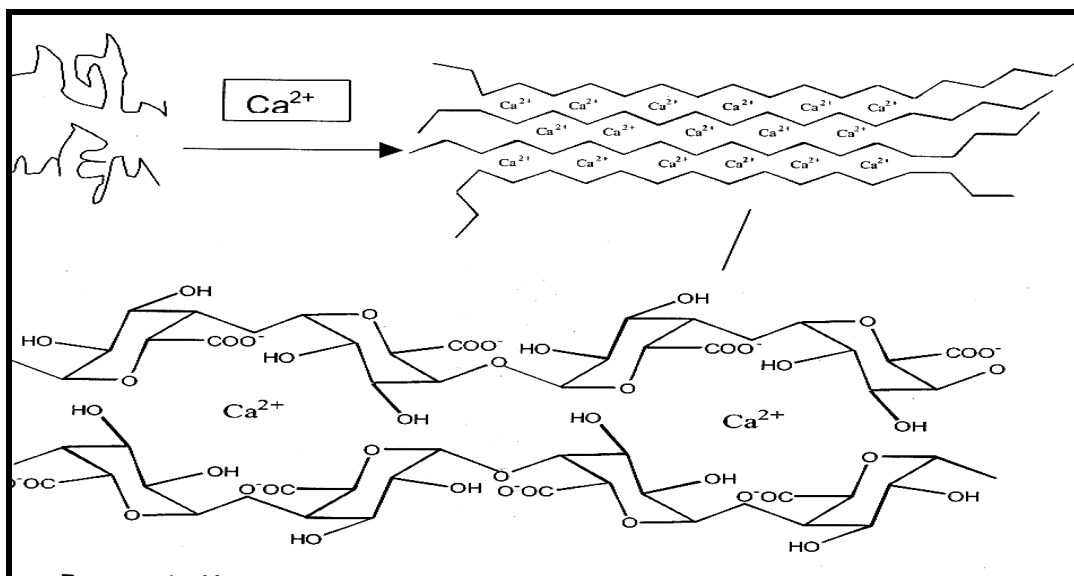


Fig.4 Reticulación de la pectina

Diagrama 1: TRATAMIENTO DE LA CÁSCARA DE NARANJA  
DESMETOXILACIÓN

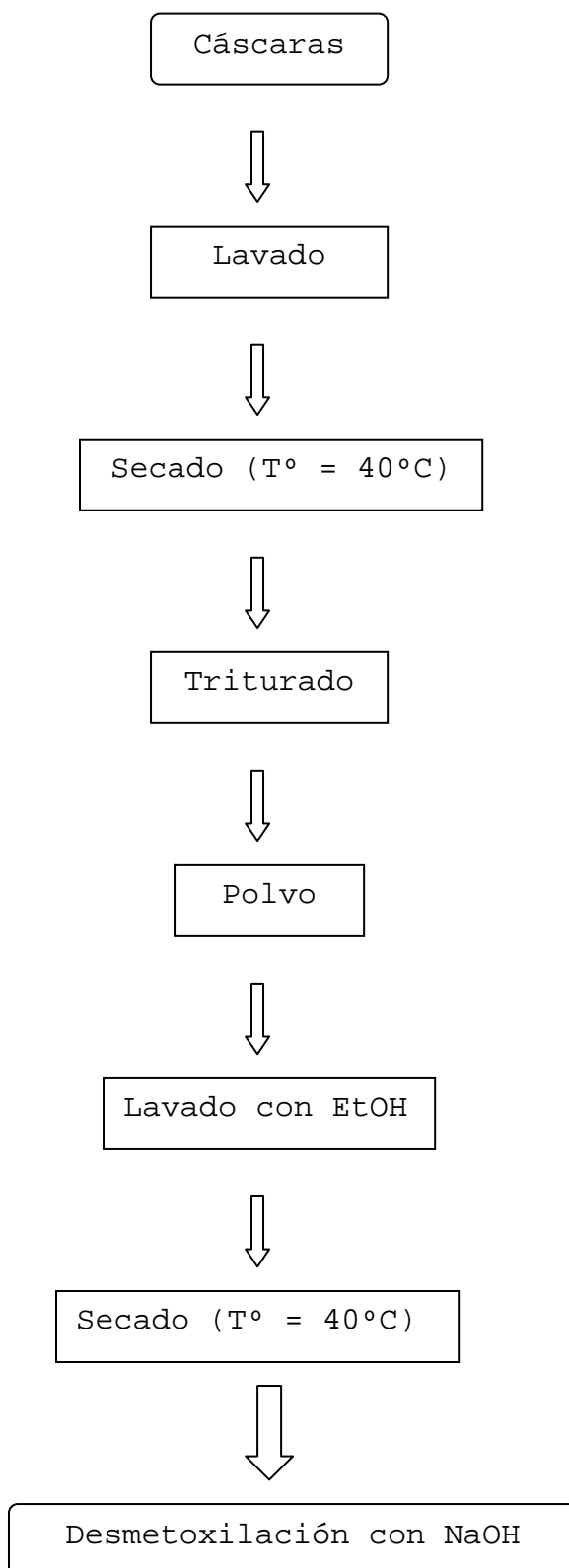
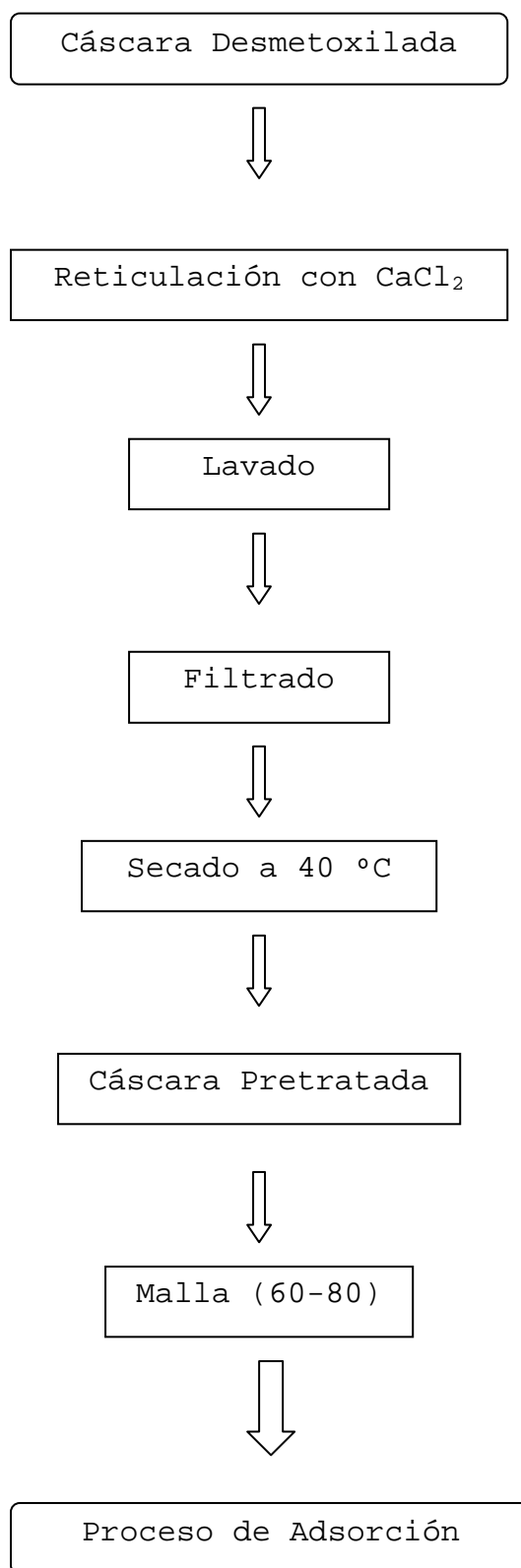


Diagrama 2: RETICULACIÓN DE LA CÁSCARA DE NARANJA



## V PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 6.1 Estudio de la biosorción de Plomo

Se trabajo con la cáscara *Citrus cinensis* reticulada.

Se realizaron experimentos por duplicados en frascos de polietileno de 100 mL con tapa, a temperatura ambiente. Las soluciones de Plomo obtenidas se filtraron en papel filtro Whatman N°1, se diluyeron convenientemente y se analizaron por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

#### A.-Efecto del pH en la biosorción de Pb (II) por cáscara de naranja *Citrus cinensis* reticulada

Para estudiar el efecto del pH en la biosorción de los iones Pb (II) por la cáscara de naranja *Citrus cinensis* se procedió de la siguiente manera:

- Se agregó 50 mL de una solución de Pb (II) de una solución madre a una concentración de 400 mg/L a 6 erlenmeyers.
- Luego se pesó 0.5g de la cáscara de naranja pretratada de tamaño de partícula 180 a 250  $\mu m$  (malla 60-80) luego se le agregó a cada erlenmeyer respectivamente.
- Se realizaron las pruebas y estas se ajustaron a diferentes pH (3.6, 4.1, 4.52, 4.82, 5.53 y 6.4).

- Se mantuvo bajo agitación constante a 200 rpm durante 24 horas a una temperatura de  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ . para que el sistema alcance el equilibrio.
- Después se filtraron las muestras, para la determinación de Plomo en el filtrado se utilizó la técnica de Absorción Atómica.

#### B.- Estudio de la cinética del proceso de biosorción

Para determinar el tiempo de la constante del estado de equilibrio:

- Se peso 0.2 g de cáscara de naranja *Citrus cinensis* reticulada de tamaño de partícula 180 a 250  $\mu\text{m}$  (malla 60-80).
- Se le agregó a 1 L de solución de 100 ppm de Pb (II) a un pH inicial de 4.68 todo bajo una agitación constante de 200 rpm a temperatura ambiente ( $26 \pm 1^\circ\text{C}$ ).
- Se tomaron muestras con una frecuencia periódica de tiempos partiendo de la concentración inicial de Pb (II) desde el tiempo cero hasta el tiempo de 24 horas (ver Tabla 3).
- Luego se midió la concentración de Pb (II) en función al tiempo.
- La determinación de las concentraciones en el equilibrio se realizaron con la técnica de Absorción Atómica.

#### C.- Proceso de biosorción de Pb (II) en cáscara de naranja *Citrus cinensis* reticulada en función de pesos de biosorbente y diferentes concentraciones iniciales de Plomo.

Para estudiar el proceso de biosorción de los iones Pb(II) por cáscara de naranja reticulada.

- Se tomaron 0.2g de la cáscara de naranja reticulada de tamaño de partícula 180 a 250  $\mu\text{m}$  (malla 60-80) y se colocaron en 4 erlenmeyers.
- A cada erlenmeyer se le agregó 50 mL de una solución de Pb (II) a una concentración de 500, 300, 200 y 100 ppm, se ajustó el pH a 5 con HCl 0.05 M
- El mismo procedimiento se realizó tomando otros pesos de cáscara de naranja pretratada (0.15, 0.1 y 0.05 g) y agregándosele a cada erlenmeyer respectivamente.
- Las muestras se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 horas a 200 rpm a  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ . En este proceso es muy importante el tiempo de adsorción para que el sistema alcance el equilibrio.
- Durante el proceso se mantuvieron constante el pH inicial (pH =5) con una solución de HCl 0.05M y a una velocidad de agitación constante.
- Después se filtraron las muestras, el filtrado se utilizó para la determinación de plomo con la técnica de Absorción Atómica.

D.- Biosorción de Pb(II) en función de la concentración en equilibrio a un peso fijo de biosorbente.

- De la experiencia anterior se determinó que el peso óptimo de biosorbente fue de 0.2 g.
- Se tomó 0.2g de biosorbente y se le agregó a 5 erlenmeyers que contenían 50 mL de solución de Pb (II) a

concentraciones de 500, 300, 200 y 100 ppm respectivamente.

- Las soluciones se mantuvieron a un pH de 5 con una solución de HCl 0.05M.
- Las muestras se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 horas a 200 rpm a  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ . En este proceso es muy importante el tiempo de adsorción para que el sistema alcance el equilibrio.
- Después se filtraron las muestras, el filtrado se utilizó para la determinación de Plomo con la técnica de Absorción Atómica.

E.- Estudio de la biosorción de acuerdo a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich.



## VI GRAFICOS Y RESULTADOS

### A.- Efecto del pH en la biosorción de Pb (II) por cáscara de naranja reticulada

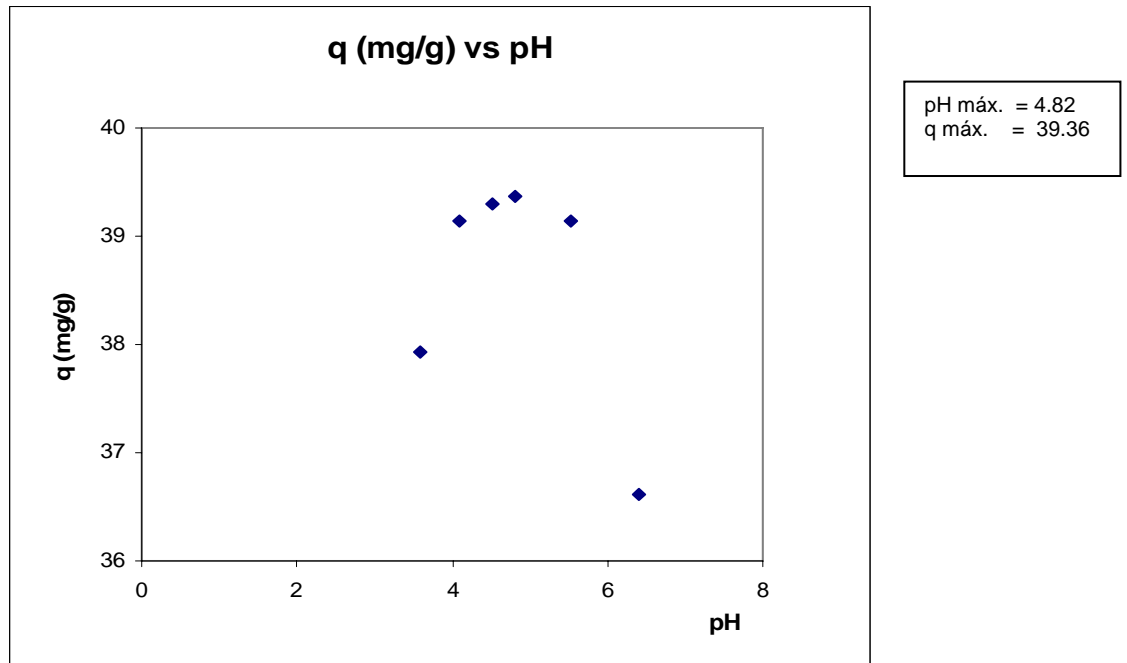


Fig 6. Efecto del pH en la adsorción de Pb (II) en cáscara de naranja reticulada. Concentración inicial de Pb (II) de 400mg/L 24 h de agitación y 0.5 gramos de adsorbente  
Vol. solución 0.05 L.

En la experiencia se ha demostrado que las capacidades de biosorción para plomo son sensibles al pH debido a que es un parámetro que afecta la biosorción de los iones en solución.

A valores de pH menor de 3.6 la capacidad de adsorción no es muy efectiva.

Dentro del rango de pH de 3.6 a 4.1 la capacidad de biosorción de Plomo se incrementa rápidamente.

La capacidad de biosorción de Plomo se incrementa con el incremento del pH en solución.

Este incremento de la capacidad de biosorción se aprecia desde un pH de 4.5 a 5.53, alcanzándose la máxima capacidad de biosorción ( $q_{\max} = 39.39 \text{ mg Pb/g}$ ) a un pH de 4.82, esto se observa en la Figura 6.

Varias razones pueden explicar las características del biosorbente y la capacidad de adsorción además que a pH 5 el plomo se encuentra libre.

La pared celular de la cáscara de naranja contiene una cadena de grupos funcionales, ácidos débiles, principalmente grupos carboxílicos.

Esto implica que el tipo y estado iónico de los grupos funcionales de la pared celular determinan la magnitud de adsorción.

La biosorción depende de la protonación o desprotonación de estos grupos carboxílicos.

A bajos valores de pH (3-4) los ligandos de las paredes celulares estarían asociados con los iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) que restringen el acceso a los ligandos de los iones metálicos como resultado de fuerzas repulsivas, esta repulsión es fuerte a bajos valores de pH.

Cuando el pH se incrementa, más grupos funcionales están disociados y se convierten en provechosos enlazantes e iones  $\text{Pb}^{+2}$ , esto debido a que hay menos competencia de iones hidrógeno en la solución, donde se alcanza la máxima capacidad de biosorción.

## B.- Estudio de la cinética en el proceso de biosorción

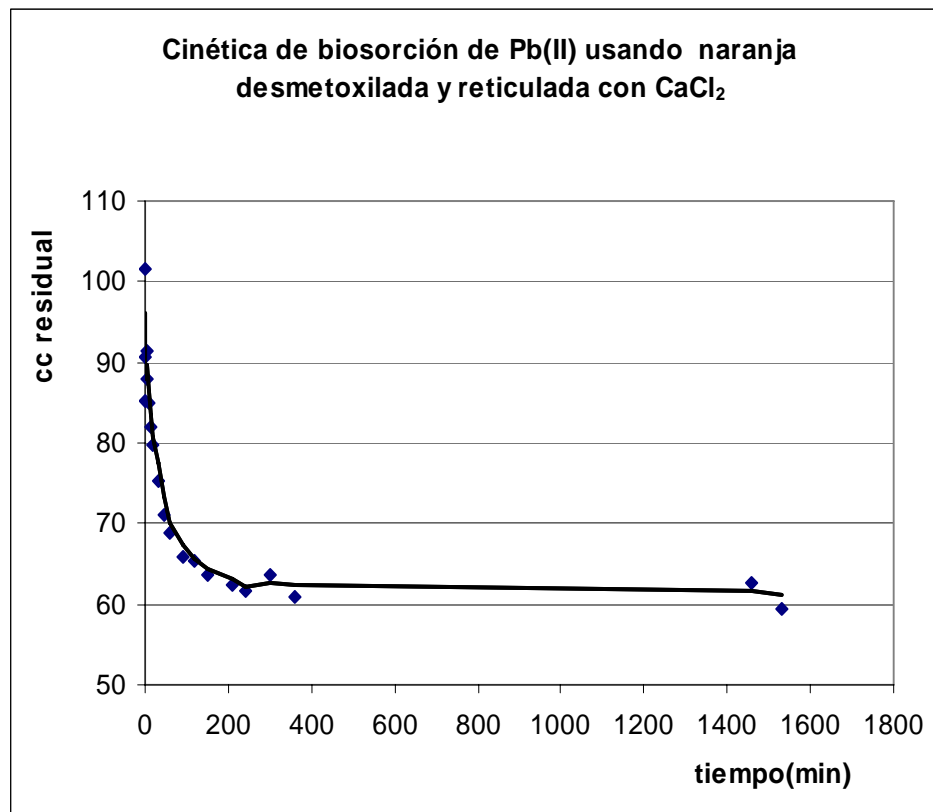


Fig 7. Cinética del proceso de adsorción de Pb (II) en cáscara de naranja reticulada y una concentración inicial de 100 mg/L, a 25 horas de agitación a un pH de 4.68 $\pm$  0.2

El perfil cinético de la biosorción de plomo por la cáscara de naranja pretratada fue estudiado considerando una concentración inicial de 100 mg/L, pH inicial de 4.68 y un tiempo de agitación de 25 horas a 200 rpm a una temperatura de 24 °C.

Se estudio la concentración de la solución de plomo en función del tiempo (min), en el cual se tomaron las muestras periódicamente desde el tiempo cero hasta alcanzar el equilibrio, se puede apreciar que cerca del 40% de la adsorción de Plomo ha ocurrido dentro de los 200 min. de agitación y apreciándose una disminución de la concentración durante los siguientes minutos.

El equilibrio fue alcanzado dentro de los 210-400 min. donde no se observaron diferencias significantes en el perfil cinético mostrado en la figura 7.

Según los datos experimentales de la cinética se puede determinar que la velocidad de biosorción de Pb (II) fue de 1 ppm/min.

C.- Proceso de adsorción de Pb (II) en cáscara de naranja en función de pesos de bioadsorbente y diferentes concentraciones iniciales de Pb.

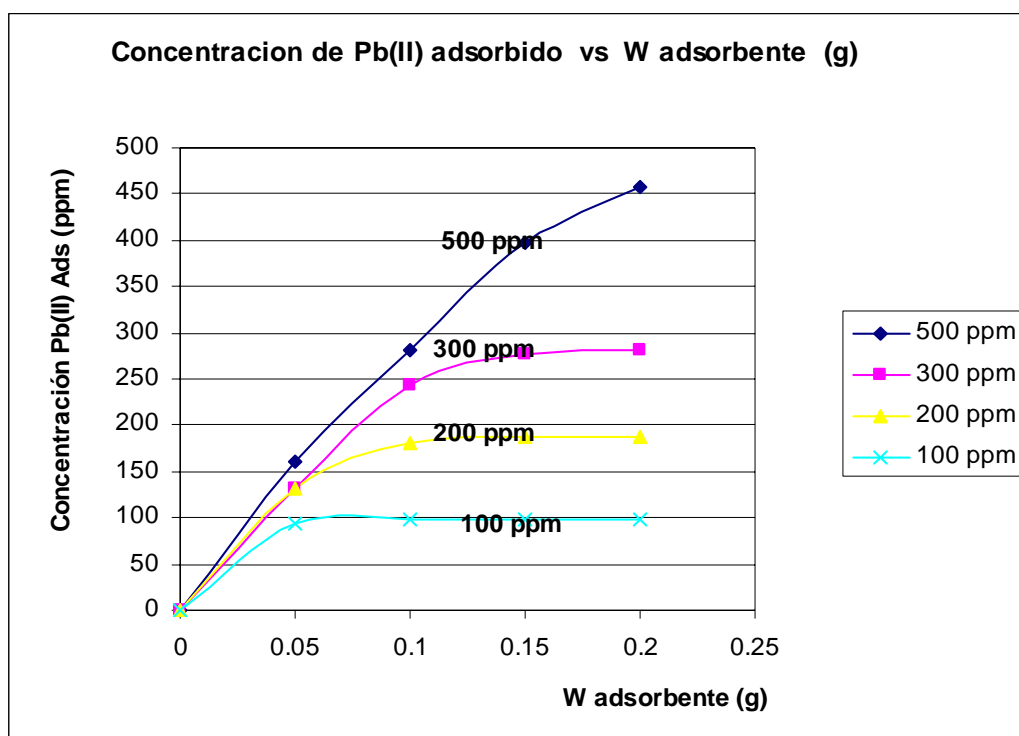


Fig. 8 Isoterma de adsorción de Pb (II) en cáscara de naranja reticulada a diferentes pesos y concentraciones a pH = 5

$$Pb(II)_{ad} = f(W \text{ adsorbente})$$

En este proceso se mantuvo un pH 5 ya que los iones Plomo se encuentran libres y es un óptimo pH para la adsorción, todos estos resultados se midieron cuantitativamente, los grupos carboxílicos e hidroxilo son responsables del intercambio iónico.

La Figura 8 muestra las isotermas de equilibrio a diferentes concentraciones de Pb (II) y a diferentes pesos de material adsorbente tomando en cuenta el tamaño de partícula malla 60-80 (180-250  $\mu m$ ), el proceso de pretratamiento estabiliza la biomasa y lo hace un mejor adsorbente ya que se forman mallas estructurales que mejoran la capacidad de adsorción.

En esta misma figura se observa que a medida que aumenta el peso de bioadsorbente aumenta la biosorción de Pb(II).

Según los antecedentes estudiados el tamaño de partícula malla 60-80 es favorable para el proceso de biosorción de Pb(II) con lo que se concluye que a menor tamaño de la partícula aumenta la capacidad de biosorción y hay mayor capacidad de formar enlaces con el biosorbente.

Se consideró el peso óptimo de bioadsorbente 0.2 g, para los experimentos subsiguientes.

La Figura 9 nos muestra la isoterma de adsorción de Pb(II) en cáscara de naranja:  $q(\text{mg/g}) = f(C_{eq}(\text{mg/L}))$  el cual alcanza un  $Q_{\text{max}}$  de 141.05.

D.- Biosorción de Pb (II) en función de la concentración en equilibrio a un peso fijo de biosorbente.

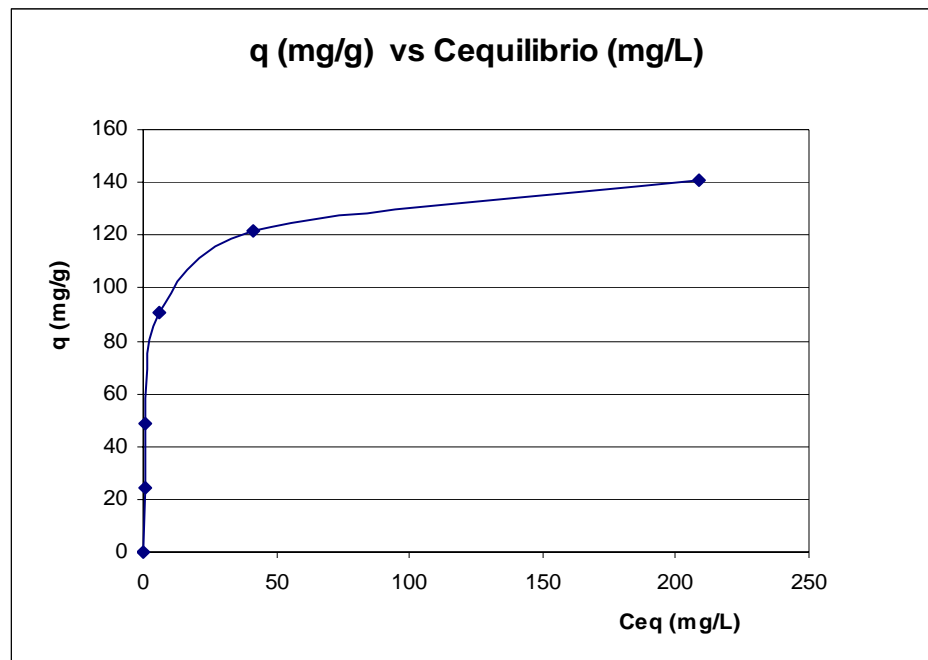


Fig. 9 Isoterma de adsorción de Pb (II) en 0.2 g de cáscara de naranja reticulada (pH inicial  $5.0 \pm 0.2$ )

E.- Estudio de la biosorción de acuerdo a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich:

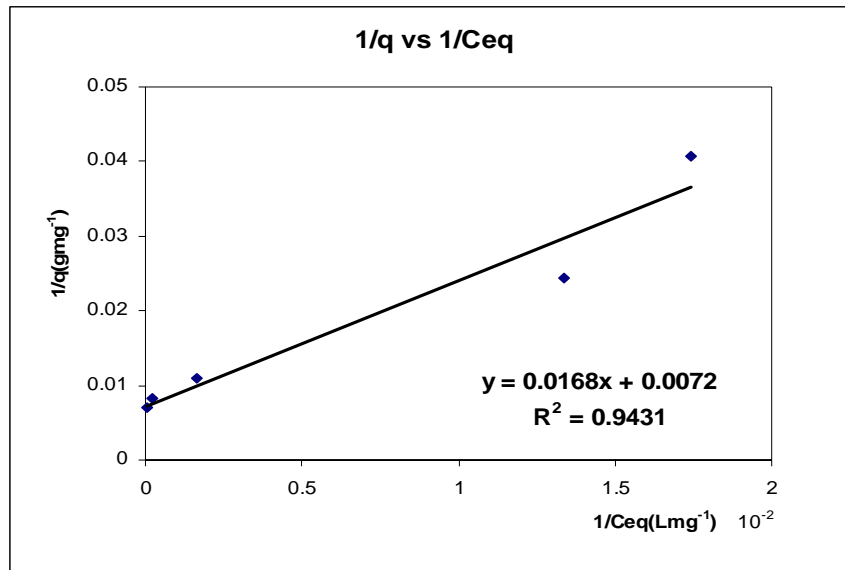


Fig. 10 Forma lineal de la ecuación de Langmuir correspondiente a la Isoterma de la Figura 9

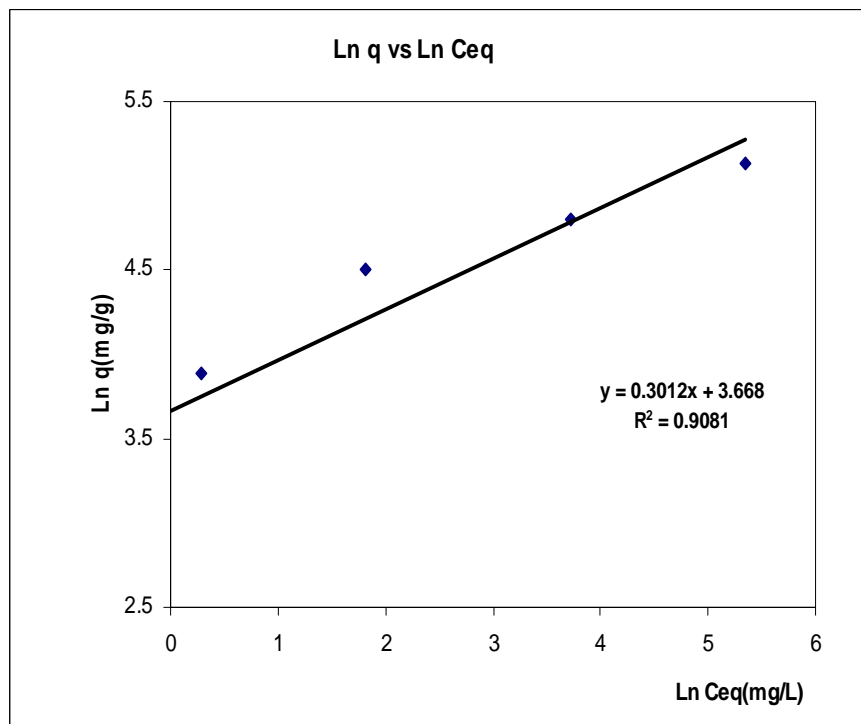


Fig. 11 Forma lineal de la ecuación de Freundlich correspondiente a la Isoterma de la figura 9

El equilibrio del soluto separado entre la fase sólida y líquida es descrita por los modelos de Langmuir y Freundlich. Estos modelos nos sugieren una monocapa de adsorción, con interacciones entre las moléculas adsorbidas en el caso del modelo Langmuir Figura 10. La distribución energética de los sitios activos es heterogénea debido a la diversidad de sitios de adsorción y de la naturaleza del ión adsorbido, especies libres o hidrolizadas, una molécula de sorbato reacciona con un sitio activo. Las constantes se observan en la tabla 5.

La hipótesis del modelo de Langmuir supone una monocapa de adsorción con una distribución homogénea de sitios de adsorción y energías de adsorción sin interacciones entre las moléculas adsorbidas.

El Modelo de Adsorción de Freundlich Figura 11 es aplicable a rangos de concentración bajos e intermedios ya que no permite determinar con exactitud la capacidad de adsorción. Las constantes se observan en la tabla 6.



## VII CONCLUSIONES

- Las pruebas demuestran que el pH óptimo de adsorción esta entre 4.52 y 5.53 lo cual se aprecia en la Figura 6.
- El tamaño de partícula óptimo para este estudio es el de malla 60-80(125 – 250  $\mu\text{m}$ )
- Usando diferentes concentraciones de Plomo se observa un rendimiento de remoción de plomo del 95% lo cual nos demuestra la eficacia de usar un biosorbente pretratado.
- La mayor cantidad adsorbida de plomo fue usando un peso de biosorbente de 0.2g, 50 mL de solución de Pb (II) a un pH optimo de 5 bajo agitación constante de 200rpm a temperatura ambiente.
- Del tratamiento de los datos experimentales utilizando el modelo de Langmuir se obtuvo la capacidad máxima de biosorción 140.84 mg/g y la constante de equilibrio de 0.4.
- Del estudio de la cinética se determino que el proceso de biosorción alcanza el equilibrio dentro de las 4 horas de iniciado el proceso.

## VIII RECOMENDACIONES

- Los desechos de la industria cítrica son abundantes y pueden ser usados como biosorbentes para el tratamiento de agua de efluentes industriales.
- Se sugiere utilizar métodos físicos y químicos para modificar las características de la biomasa y aumentar la capacidad de biosorción.
- Buscar otros métodos de reticulación.
- Investigar sobre la selectividad del biosorbente con una mezcla de iones.
- Buscar otras fuentes biológicas de Pectinas (Limón, Toronja, etc) para comparar los resultados.

## IX LITERATURA CITADA

- (1) Alessio L. *"Human biological monitoring of industrial chemicals series"*. Luxembourg, Commission of the European Communities, 1983,107.
- (2) Barry P. "Distribution and storage of lead in human tissues. The biogeochemistry of lead in the environment". Part B. Editorial Elsevier, North Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1988, 97.
- (3) Gerente C. *"Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: sorption mechanism approach"*. Functional Polimers, 2000, 135-144.
- (4) Gardea J. Torres D. *"Biosorption of Cadmium, Chromium, Lead and Zinc by Biomass of Medicago sativa (alfalfa)"*. HSRC/WERCJO, Conference on the Environment ,May 1996, 1-10.
- (5) Koges A. Payko A. *"Laboratory Experiments of Lead Biosorption by Self-Immobilized Rhizopus nigricans pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed column"*, 1995, 7-15.
- (6) Chang J. Law R. *"Biosorption of Lead, copper and cadmium by biomass of Pseudomonas aeruginosa PU21"*. Water Res 35, 1997, 1651-1658.
- (7) Leusch A. Zdenek R. *"Biosorption of heavy metals (Cd,Cu,Ni,Pb,Zn) by chemically-Reinforced biomass of Marine Algae"* J.Chem.Tech.Biotechnol, 36, 1995, 279-288.

- (8) Matheikal J. Yu Q. *"Biosorption of Lead (II) and Cooper (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Australian Marine Algae"*. Bioresource Tech, 67, 1999, 223-229.
- (9) Holand Z. Volesky B. *"Biosorption of Lead and Nikel by biomass of marine algal"*. J. Biotechnol. Bioengineering, Vol 43, 1999, 1001-1009.
- (10) Eiden C. Jewell C. *"Interaction of lead and Chromium with chitin and chitosan"*. J. appl. Polym. Sci 25, 1980, 1587-1599.
- (11) Fourest E. Volesky B. *"Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae"*. Biochem. Biotechnol 67, 1997, 215-226.
- (12) Flores J. *"Biosorción del ión cúprico con el biopolímero Quitosano nativo y modificado en forma de perlas y entrecruzado: Estudio de Equilibrio y Cinética"*, Tesis para optar el grado de Master en Ciencias con mención en Química Analítica, 2003, UNMSM.
- (13) Oliveira J. *"Estudio de la biosorción de cobre ( II ) por perlas de alginato de calcio"* Tesis para optar el título de profesional Químico, 2003, UNMSM.
- (14) Gavilan K. *"Selección del mejor Biosorbente para la biosorción del Ion Zn(II): Modelamiento y Cinetica"*. Tesis para optar el Título de Licenciado en Química, 2004, UPCH.
- (15) U.S Environmental Protection Agency : *"Exposure to Lead in U.S drinking water"* . Proceedings of the 23<sup>rd</sup> Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health, Cincinnati, 1994, 20-26.

- (16) Darnall D. Greene B. *"Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algae Biomass"*. Environ. Sci. Tech 20, 1986, 206.
- (17) Früz W. Merk W. *"Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors"*. Chem. Engineering Sci. 36, 1981, 731-741.
- (18) Simon G. *"Ion Exchange Training Manual"*. Editorial Nostrand Reinhold. New York, 1991, 5-22.
- (19) Volesky B. *"Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption in Biosorption of Heavy Metals"*. Editorial CRC Press, USA, 1990, 7-43.
- (20) Kirchmer C. Arboleda J. *"Polímeros naturales y su aplicación como ayudantes de filtración CEPIS/OPS"*. Documento técnico N° 11. 1986, 2-9.
- (21) Hang A. Smidsrod O. *"Selectivity of Some Anionic Polymers for Divalent Metal Ions"*. Acta Chem. Scand, 24(3), 1970, 843-854.
- (22) Fourest E., Serre A. *"Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal wall"*. Toxicol. Environmet. Chem 54, 996, 1-10.
- (23) Tapia N. *"Adsorción y Biosorción, mecanismo y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción"*, Proyecto Palma PUCP, 3,5 y 6 de Agosto 2002,35-50.

- (24) Muzzarelli A. Tanfani F. *“Chelating Films Forming and Coagulating Ability of the Chitosan Glucan Complexes from Aspergillus niger Industrial Waste”*. Biotechnol Bioeng 22, 1980, 885-896.
- (25) Nakajima A. Sakaguchi T. *“Selective Accumulation of Heavy Metals by Microorganisms”*. App. Microb. Biotech 12, 1986, 24, 59.
- (26) Brierley J. Brierley C. *“Treatment of Microorganisms with Alkaline solution to Enhance Metal Uptake Properties”*. U.S. Patent 4, 1987, 690, 874.
- (27) Rubio J. Scheneider I. *“New Processes for Heavy Metals separation from waste water streams in the mining Industry”*, University of Concepción, Ed. Clean Technology for the Mining Industry Santiago de Chile, 1996, 85-97.
- (28) Grant G. Morris E, *“Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model”*. FEBS Lett, 1973, 195-198.
- (29) Ho Y. Mac Kay G. *“The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat”*. Water Research 34, 2000, 735-742.
- (30) Yin P. Yu Q. *“Biosorption Removal of Cadmium from Starch Wastewater”* Water. Research 33, 1999, 1960-1963.
- (31) Muraleedharam R. VenkoBachar C. *“Investigation of Fungal Fruiting Bodies Biosorbents for the removal of heavy metals from Industrial Processing Streams”*. Separation Science Technology 29, 1994, 1983-1993.

- (32) Fourest E. Roux J. *"Heavy Metal Biosorption by fungal mycelial by-product: mechanism and influence of pH"*. Appl. Microbiol. Biotechnology 37. 1992, 399-403.
  
- (33) Jansson M. Guibal E. *"Vanadium(IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium"*. Water Research 30, 1996, 465-475.
  
- (34) Seki H. Susuki A. *"Kinetics Study of Metal Biosorption to a Brown Alga, Kjellmaniella Crassifolia"*. J. Colloid Interface Sc., 2002, 246, 259-262.
  
- (35) Costa A. Gonççalves M. *"Tratamento de Efluentes para Remoção de Metais Pesados Utilizando uma Resina Biológica"*. Metalurgia & Materiais, 1985, 872.
  
- (36) Townsley C. Atkins S. *"Biorecovery of Metallic Residues from Various Industrial Effluents Using Filamentous Fungi. Fundamental and Applied Biohydrometallurgy"*. Elsevier, Amsterdam, 1986. 12-24
  
- (37) Darnall D. Greene B. *"Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algae Biomass"*. Environ. Sci. Tech., 1986, 20, 206.
  
- (38) Boddu V and Smith E. *"A composite Chitosan Biosorbente for Adsorption of Heavy Metals from Waste Water"*. U.S Army Engineer Research of Development Center, Construction Engineering Research Lab. 1998, 20-25.

- (39) Dronnet, V. Thibault, J. "*Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp*". American Chemical Society .Ser 250, 1997, 34, 73-82.
- (40) G. Fernandez Zuñiga. "*Estudio del proceso optimo de extracción de aceite esencial y pectina de lima*" (Tesis titulo Químico). Lima. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 1990.
- (41) Rombouts F. Thibault J. "*Sugar beet pectin: Chemical structure and gelation through oxidative coupling. In: Chemistry and Functions of Pectins*". American Chemical Society. Ser 310, 1986, 5-16.
- (42) Thibault J. Renard C. "*Studies of the length of homogalacturonic regions in pectins by acid hydrolysis*". Carbohydr. Res. 283, 1993, 271-286.
- (43) Schols, H. Voragen, A. "Pectin and pectinases". Progress in Biotechnology "Elsevier Science Vol 14. Amsterdam, 1996, 3-19.
- (44) Schiewer S. Wong H. "*Metal binding Stoichiometry and Isotherm choice in biosorption*". Environmental Science and Technology 33, 1999, 3821-3828.
- (45) Aderhold D. Williams C. "*Removal of Heavy Metals Ions by Seaweed and Their Derivates*". Bioresearch Technology 58, 1996, 1-6.
- (46) Benavente M. Aguirre G. "*Evaluación de la biomasa de poblaciones de Lessonia trabeculata (Phaeophyta, Laminariales) del Puerto de Ilo, Perú*". Rev. Invest. Cient. Tecnol 3. Iquique-Chile, 1995, 94-98.



- (47) Zdenek R. Volesky B." *Biosorption of Heavy Metals ( Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically- Reinforced Biomass of Marine Algae*". J. Chem. Tech. Biotech 62, 1995, 279-288.
- (48) Bohumil E. "Matheical of Lead (II) from aquions solutions by pretreated biomass of marine alga *Durvillaea Potatorum*". Water Research, Vol 33, N°2, 335-342 (1999).
- (49) Guibal E. Jansson-Charrier M. Le Cloirec P. "Enhancement of metal ion sorption performances of chitosan" Effect of the structure on the diffusion properties. *Langmuir* 11, 1995, 591-598.
- (50) Morawetz, H. "Macromolecules in Solution". 2<sup>nd</sup> edition, Edit John Wiley & Sons, Inc. New York. 1975.256-279.
- (51) Valencia Arboleda Jorge. "Teoría y Practica de la Purificación del Agua "2<sup>da</sup> Edición, Tomo 1, Editorial Acribia S.A, Zaragoza, España, 2000, 21-60.
- (52) U.S Environmental Protection Agency. "National primary drinking water regulations for lead and copper". Federal register 53, 1998, 31515 -31578.
- (53) Weber W. Mc Gingley P. "Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport". Water Res.18, 1991, 499-528.
- (54) Atkins P. "Fisicoquímica". 3ra Edición, Editorial Addison Wesley Iberoamericana, USA, 1991, 452-458.
- (55) Castellan G. "Fisicoquímica". 2da Edición, Editorial Addisson Wesley Iberoamericana, USA, 1987, 452-458.

- (56) Tsezos M. Volesky B. *"Biosorption of Uranium and Thorium"*. Biotech. & Bioeng 25, 1981, 583.
- (57) Schneider I. *"Sorption of Heavy Metal Ions by the nonliving biomass of Freshwater Macrophytes"*. Environment Science and Technology 33. 1999, 2213-2217.

## X APÉNDICE

CUADROS:

CUADRO 1. Constantes de Langmuir para biomasa pretratada del Hongo *Rhizopus arrhizus*<sup>45</sup> (pH 5.5)

Metal	$q_{\max}$ (mmol/g)	b ( 1/mM)	$r^2$
Pb(II)	0.61	22.8	0.997
Cu(II)	0.60	14.5	0.999
Cd(II)	0.56	12.1	0.999
Zn(II)	0.53	3.9	0.998

CUADRO 2 Capacidad máxima de biosorción de metales reportados para algunos biosorbentes

Biosorbente	Metal	qmax (mg/g)	Referencias
<b>Bacteria</b> <i>Bacillus subtilis</i>	Cu U	9 85	26 25
<b>Levadura</b> <i>Saccharomices cerevisae</i>	Cd	9	30
<b>Hongo</b> <i>Rhizopus arrhizus</i>	U	140	56
<b>Microalga</b> <i>Chlorella vulgaris</i>	Pb	165	26
<b>Macroalga</b> <i>Sargassum natans</i>	Cd Au	220 500	35 19
<b>Macrofito</b> <i>Eichhornia crassipes</i> <i>Potamogeton lucens</i>	Cu Cu	23 41	18

CUADRO 3. Valores límite de las aguas residuales y del agua potable para algunos metales pesados<sup>52</sup>.

<b>Metal</b>	<b>Valor límite de aguas residuales (mg/L)</b>	<b>Valor límite de agua potable (mg/L)</b>
Hg (*)	0.05	0.001
Cd (*)	0.2	0.003
Pb (*)	2.0	0.05
Ni	2.0	0.05
Cr (*)	2.0	0.05
Zn	5.0	2.0

(\*)Metal tóxico, sumamente perjudicial según la OMS.

TABLAS:

TABLA 1. Curva de calibración de Plomo

Concentración Pb (mg/L)	Absorbancia
1	0.011
1.5	0.016
8	0.094
10	0.117
30	0.338

TABLA 2. Efecto del pH utilizando 0.5g de biosorbente concentración inicial de 400 mg/L y 50 mL de solución de Pb (II)

pH	q (mg Pb/g)
3.6	37.93
4.1	39.14
4.52	39.29
4.82	39.36
5.53	39.14
6.4	36.62

TABLA 3. Estudio de la cinética del proceso de biosorción de utilizando 0.2g de biosorbente en 1L solución Pb(II)

Tiempo (min)	Concentración Residual(mg/L)
0	101.54
1	90.56
2	85.30
3	91.31
5	87.88
10	85.11
15	81.92
20	79.65
30	75.22
45	71.15
60	68.82
90	65.81
120	65.33
150	63.71
210	62.42
240	61.74
300	63.75
360	60.85
1459	62.63

TABLA 4. Proceso de adsorción a diferentes concentraciones de Pb (II) en 50 mL de solución, utilizando diferentes pesos de adsorbente.

Concentración inicial Pb(II)	W adsorbente (g)	Concentración de Pb(II) adsorbida (ppm)
<b>500 ppm</b>	0.2	456.6
	0.15	398.0
	0.1	282.1
	0.05	160.9
<b>300 ppm</b>	0.2	281.8
	0.15	276.9
	0.1	243.2
	0.05	131.8
<b>200 ppm</b>	0.2	187.2
	0.15	186.5
	0.1	181.8
	0.05	131.2
<b>100 ppm</b>	0.2	97.8
	0.15	97.7
	0.1	97.6
	0.05	94.8



TABLA 5. Constantes de la Isoterma de Langmuir para la adsorción de Pb(II) en cáscara de naranja pretratada.

Xm (mg/g)	b (L/mg)
140.845	0.44

TABLA 6. Constantes de la Isoterma de Freundlich para la adsorción de Pb(II) en cáscara de naranja desmetoxilada y reticulada.

K	n
40.5	0.2597

## CAPACIDADES DE BIOSORCIÓN DE Pb(II) (q max) EN VARIOS BIOSORBENTES

Biosorbente	q max (mmol/g)	q max (mg/g)	Referencias
<b>Macrofita de agua dulce</b> P. Lucens	0.68	140.7	57
<b>Algas</b> Chlorella vulgaris Durvillaea potatorum (pretratada Ca) Ecklonia radiata (pretratada Ca)	0.80 1.60 1.36	165.6 331.2 281.5	9 48 8
<b>Hongos</b> Rhizopus arrhizus (pretratada con Ca) Rhizopus nigricans (Inmovilizado) R. aligosporus (Inmovilizado Alg-Ca)	0.61 0.40 0.18	126.3 52.8 37.3	36 5 37
<b>Plantas</b> Medicago Sativa (Hojas Alfalfa)	0.21	43.5	4
<b>Biopolímero</b> Quitosano (en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.63	130.4	10
<b>Cascara de Naranja en Estudio</b>	0.69	141.05	Esta tesis